



# Hydratation et réactivité des liants calciques

Pierre Galtier

## ► To cite this version:

Pierre Galtier. Hydratation et réactivité des liants calciques. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1981. Français. NNT : . tel-00879955

**HAL Id: tel-00879955**

**<https://theses.hal.science/tel-00879955>**

Submitted on 5 Nov 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

présentée par

**Pierre GALTIER**

Ingénieur Civil des Mines

---

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR  
SPECIALITE CHIMIE MINERALE PHYSIQUE

---

HYDRATATION ET REACTIVITE DES LIANTS CALCIQUES :  
- SULFATE DE CALCIUM  
- ALUMINATE MONOCALCIQUE

Soutenue à St-Etienne, le 24 Avril 1981 devant la commission d'examen

MM. M. SOUSTELLE

*Président*

A. NEGRO  
J. BESSON  
B. COTTIN  
B. GUILHOT  
M. MURAT

*Examinateurs*



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° D'ORDRE : 21 C. I.

# THÈSE

présentée par

**Pierre GALTIER**

Ingénieur Civil des Mines

---

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR  
SPÉCIALITÉ CHIMIE MINÉRALE PHYSIQUE

---

HYDRATATION ET RÉACTIVITÉ DES LIANTS CALCIQUES :  
- SULFATE DE CALCIUM  
- ALUMINATE MONOCALCIQUE

Soutenue à St-Etienne, le 24 Avril 1981 devant la commission d'examen

MM. M. SOUSTELLE

*Président*

A. NEGRO  
J. BESSON  
B. COTTIN  
B. GUILHOT  
M. MURAT

} *Examineurs*



## ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Directeur	:	M. M.	MERMET
Directeur des Etudes et de la Formation	:	M. J.	LEVASSEUR
Directeur des Recherches	:	M. J.	LEVY
Directeur Administratif et Financier	:	M. A.	COINDE

---

### PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM. COINDE	Alexandre	Gestion
GOUX	Claude	Métallurgie
LEVY	Jacques	Métallurgie
RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des Matériaux
SOUSTELLE	Michel	Chimie
FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées

### PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM. GUIBOUD-RIBAUD	Serge	Informatique
LOWYS	Jean-Pierre	Physique
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

### DIRECTEUR DE RECHERCHE

M. LESBATS	Pierre	Métallurgie
------------	--------	-------------

### MAITRES DE RECHERCHE

MM. BISCONDI	Michel	Métallurgie
COUEIGNOUX	Philippe	Informatique
DAVOINE	Philippe	Géologie
Mle FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
MM. KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Chimie
LE COZE	Jean	Métallurgie
MATHON	Albert	Gestion
PERRIN	Michel	Géologie
THEVENOT	François	Chimie
TRAN MINH	Canh	Chimie

### PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE

MM. DRIVER	Julian	Métallurgie
GUILHOT	Bernard	Chimie
THOMAS	Gérard	Chimie



à G. H., en témoignage  
de ma profonde gratitude,

et à Henriette,





Cette étude a été réalisée à l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE des MINES de SAINT-ETIENNE et a pu être menée à bien grâce à son soutien matériel.

Je sais gré à Monsieur MERMET, Directeur de l'Ecole, de l'intérêt qu'il porte à la qualité de la formation que reçoivent les élèves-chercheurs de son établissement.

Ce mémoire rend compte d'un travail effectué au LABORATOIRE de CHIMIE PHYSIQUE des PROCESSUS INDUSTRIELS dirigé par Monsieur le Professeur SOUSTELLE, Président de ce jury. Je lui suis reconnaissant de m'avoir permis de présenter des conclusions qu'il a, par ailleurs, inspirées à travers ses propres travaux et enseignements. Je tiens également ici à le remercier pour l'aide importante qu'il m'a apportée dans la poursuite de mes études en tant qu'élève de l'Ecole.

Je suis très honoré par la présence dans ce jury de Monsieur le Professeur NEGRO du Politecnico de TURIN (Istituto di chimica generale e applicata). Je le remercie tout particulièrement de la collaboration amicale et désintéressée qu'il a établie avec notre équipe, et pour les fructueux échanges auxquels le présent travail doit beaucoup.

Monsieur le Professeur BESSON de l'Institut Polytechnique de GRENOBLE me fait également un très grand honneur en s'intéressant à cette étude et en venant participer à ce jury.

Monsieur COTTIN, Directeur de Recherches à la Société LAFARGE, nous a apporté la dimension industrielle des phénomènes étudiés. Je le remercie de m'avoir fait profiter, à travers de nombreuses discussions, de sa grande connaissance des liants calciques.

Ce travail a été dirigé par Monsieur GUILHOT, Chargé de Recherches à l'Ecole des Mines de SAINT-ETIENNE. Je lui suis reconnaissant de m'avoir amené à comprendre l'importance de la démarche expérimentale et de m'avoir fait bénéficier de son expérience.

.../...

.../...

*Je remercie chaleureusement Monsieur MURAT, Maître de Recherches à l'Institut National des Sciences Appliquées de LYON, pour son amicale collaboration et son importante contribution à la présente étude.*

*Je ne saurais oublier tous mes amis de l'équipe, du laboratoire, de l'Ecole, qui m'ont apporté, chacun à leur façon, aide et compréhension dans cette tâche et dans les moments difficiles. Je regrette de ne pouvoir les remercier tous individuellement de leur gentillesse, et leur exprime ici ma plus vive sympathie, particulièrement à Messieurs CURNIL, F. LANCELOT et R. GUYONNET.*

*Je remercie aussi ceux et celles qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire, en particulier Madame BLANC, pour la dactylographie, et Mme FOURNIER, pour la partie technique.*

==+==+==

# PLAN DE L'ÉTUDE

## - INTRODUCTION

### Chapitre 1 - THEORIES DE L'HYDRATATION EXISTANTES.

- 1°) - La Théorie de Le Châtelier
- 2°) - La Période de Latence
- 3°) - Théorie de la cristallisation
- 4°) - Théories faisant intervenir la surface du Solide initial.

### Chapitre 2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE SUIVI DE L'HYDRATATION.

- 1°) - Calorimétrie Isotherme
- 2°) - Conductimétrie Electrique

### Chapitre 3 - REACTIVITE DU SULFATE DE CALCIUM.

- 1°) - Position du Problème
- 2°) - Influence des conditions de préparation
- 3°) - Influence du broyage de l'hémihydrate
- 4°) - Influence du broyage sur la dissolution du Gypse
- 5°) - Solubilité apparente de l'hémihydrate et équilibre de solubilité.
- 6°) - Paliers de sursaturation et Etats stationnaires
- 7°) - Interprétation des variations de la sursaturation
- 8°) - Influence de la granulométrie sur la réactivité.

### Chapitre 4 - HYDRATATION DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE.

- 1°) - Influence de la température d'hydratation
- 2°) - Etude des produits d'hydratation pour différentes échéances
- 3°) - Non-Reproductibilité des essais en calorimétrie
- 4°) - Etude de l'hydratation par conductimétrie

### CONCLUSION GENERALE.



## INTRODUCTION

Sous le vocable de liants calciques, on regroupe différents composés du Calcium : Sulfate, Aluminates et Silicates de Calcium. Ils ont pour caractéristique de donner, à l'issue de leur réaction avec l'eau, des masses solides dont les propriétés mécaniques arrivent à surpasser celles des formations minérales. L'obtention de telles résistances mécaniques, les prédispose à être utilisés comme matériaux de construction (différents plâtres et ciments) et leur confère une utilité pratique faisant l'objet d'une importante activité industrielle.

Les réactions d'hydratation associées à un phénomène de "prise" ne se produisent qu'avec un nombre limité de substances et se distinguent en cela de l'ensemble des réactions



Dans le but d'améliorer les qualités des matériaux de construction et de se rendre maître des phénomènes physico-chimiques complexes par lesquels ils se forment, les travaux de recherche s'attachent à définir la spécificité du mécanisme d'hydratation des liants calciques.

Une autre propriété caractéristique demandée à ces matériaux est leur maniabilité. Il faut, en effet, avant qu'elle ne durcisse, qu'une pâte de ces produits reste relativement fluide, pendant un temps suffisant pour pouvoir être aisément étalée ou mise en forme. Lorsqu'il s'agit de travailler cette pâte à la truelle pour enduire de grandes surfaces, on préfère une apparition progressive des résistances mécaniques. Par contre, dans l'industrie d'éléments préfabriqués pour la construction, on cherchera à avoir une pâte dont les caractéristiques rhéologiques varient peu pendant l'opération de mise en forme mais dont le durcissement soit ensuite aussi rapide que possible pour réduire la durée d'immobilisation du moule. Outre la compréhension du mécanisme de la "prise" en lui-même, les chercheurs sont donc amenés à s'intéresser à la vitesse à laquelle le phénomène se produit, à étudier l'aspect cinétique de la réaction d'hydratation, c'est à dire la réactivité des liants calciques vis à vis de l'eau.

Dans la présente étude, nous laisserons volontairement de côté l'aspect détermination et obtention de résistances mécaniques élevées, domaine d'ailleurs fort complexe, pour concentrer notre attention sur l'étude des phénomènes physico-chimiques

.../...

qui y conduisent, en particulier le mécanisme et la cinétique de la réaction d'hydratation.

Dans un premier temps, notre but a été d'étendre à l'aluminate monocalcique, constituant principal du ciment alumineux, un certain nombre de résultats qui avaient été obtenus dans l'étude du plâtre (1). La connaissance des aluminates de Calcium est beaucoup moins avancée que celle du Sulfate de Calcium. La raison en est certainement les nombreuses difficultés pratiques que l'on rencontre dans leur étude et la plus grande complexité des systèmes physico-chimiques mis en jeu.

Au cours de cette investigation, il est apparu que même au niveau du mécanisme d'hydratation du Sulfate de Calcium, de nombreux points d'interrogation subsistent.

Ceci nous a amené à revenir sur l'étude de ce composé.

Notre exposé se divise donc en deux grandes parties suivant le liant calcique considéré :

- la première (*chapitre III*) concerne l'étude de l'hydratation et de la réactivité du Sulfate de Calcium,

- la seconde (*chapitre IV*) celle de l'Aluminate monocalcique.

Ces deux parties principales sont précédées de deux chapitres :

- *chapitre I*, bibliographie relative aux théories du mécanisme d'hydratation des liants calciques,

- *chapitre II*, techniques expérimentales de suivi de la réaction d'hydratation.

oooooooooooo

Ce chapitre s'attache à dresser l'état des connaissances concernant l'ensemble des phénomènes physico-chimiques caractéristiques du mécanisme d'hydratation des liants calciques en général, mais qui ont été plus particulièrement établis à propos du Sulfate de Calcium. La bibliographie sur ce sujet est abondante. Elle laisse cependant une impression de confusion. Il manque en effet, dans ce domaine, une synthèse de l'état des connaissances (2). Sans prétendre à cela, notre présentation des différentes théories du mécanisme d'hydratation cherche surtout à dégager les grandes écoles de pensée et les idées maitresses sur lesquelles elles reposent. Cette étude critique constitue une introduction à notre propre explication des phénomènes et permettra de situer le cadre général des travaux dans lequel elle s'inscrit.

### 1°) - LA THEORIE DE LE CHÂTELIER

Ce fut certainement LAVOISIER, dans son mémoire "L'analyse du Gypse" en 1768 (3, 4), qui, le premier, décrit la prise comme un processus de cristallisation.

*" Si, après avoir enlevé au gypse son eau par le feu, on la lui rend (ce qui s'appelle communément gâcher le plâtre), il la reprend avec avidité, il se fait une cristallisation subite et irrégulière et, les petits cristaux qui se forment se confondant les uns avec les autres, il en résulte une masse très dure."*

Dans une note de 1883 (5), LE CHÂTELIER reprend à son compte cette théorie de la cristallisation et estime improbable un mécanisme d'hydratation que l'on dénomme aujourd'hui "topochimique".

Il remarque toutefois que la cristallisation à elle seule ne suffit pas à expliquer l'apparition de résistances mécaniques, et cherche "à serrer de plus près le phénomène, en montrant par quel mécanisme les cristaux de sulfate de "chaux" hydraté se forment pendant la prise du plâtre et arrivent à se confondre en une masse compacte".

Rappelant une observation de MARIIGNAC (6) d'après laquelle le plâtre donne "une dissolution renfermant jusqu'à 9 g de sulfate de chaux par litre, c'est à dire quatre fois plus que la quantité qui peut exister normalement en dissolution", il fait de la sursaturation de la solution à partir de laquelle se produit la précipitation, la caractéristique essentielle des phénomènes de prise.

*" Ce mode de production de dissolutions sursaturées est tout à fait*

*.../...*



général ; je l'ai vérifié pour un grand nombre de sels susceptibles de s'unir directement à l'eau pour donner des hydrates solides : sulfate de soude, carbonate de soude, phosphate de soude, etc., sels qui ont tous aussi, comme on le sait, la propriété de faire prise quand ils sont mêlés à une petite quantité d'eau. On sait que les hydrates au contraire ne donnent jamais directement de dissolutions sursaturées."

Il avance alors la théorie suivante :

"Cette prise est le résultat de deux phénomènes bien distincts, quoique simultanés. D'une part, les parcelles de sulfate de chaux anhydre, gâchées avec de l'eau, se dissolvent en s'hydratant et produisent une dissolution sursaturée ; d'autre part, cette même dissolution sursaturée laisse en même temps déposer de différents côtés des cristaux de sulfate hydraté. Ceux-ci vont en augmentant peu à peu de volume et se soudent les uns aux autres, comme le font tous les cristaux qui se déposent lentement d'une dissolution saline. Cette cristallisation progressive continue aussi longtemps qu'il reste du sel anhydre pour se dissoudre et entretenir la sursaturation de la liqueur."

et encore par ailleurs (7) :

"Si cette explication est la vraie, il doit en résulter que les points où se déposent les cristaux hydratés ne sont pas nécessairement à l'emplacement occupé par les grains de plâtre ; c'est bien ce que l'on constate en suivant l'hydratation sous le microscope. On voit se former de grandes aiguilles au milieu de vides remplis d'eau".

Cette sursaturation résulte donc de deux actions contraires qui :

"se produisent simultanément en des points voisins ; la dissolution continuelle de nouvelles quantités de plâtre compense l'appauvrissement de la liqueur résultant du dépôt également continu des cristaux hydratés. Le degré de saturation auquel se maintient la liqueur dépend de la vitesse relative de ces deux phénomènes contraires. Quand l'hydratation est très lente, la sursaturation, au contraire, devient considérable."

Afin de mieux comprendre cette dernière affirmation de LE CHATELIER(7) il faut imaginer avec lui que, pour une même vitesse de dissolution et indépendamment de celle-ci, on peut faire varier celle du processus de cristallisation. Ceci n'est réalisable que par un ensemencement important du système en produit final hydraté, moyen permettant de faire varier la vitesse de cristallisation indépendamment de la concentration de la solution.

../...

Pour LE CHATELIER donc, la sursaturation de la solution est un phénomène cinétique résultant des vitesses relatives de deux actions contraires. Le degré de cette sursaturation est susceptible de varier dans certaines limites suivant le rapport de ces vitesses et, dans cette conception première, aucun autre phénomène ne vient le limiter.

Des travaux postérieurs ont mis en évidence l'existence, peu de temps après le mouillage, d'une "Période dormante" pendant laquelle la sursaturation se stabilise, le système paraît ne plus évoluer. Compte-tenu des moyens expérimentaux dont il disposait à son époque (1887) LE CHATELIER ne pouvait connaître cette "Période de Latence" qui est aujourd'hui considérée comme le caractère spécifique de l'hydratation des liants calciques. Sa théorie semble a priori peu apte à rendre compte de ce qui paraît être une mise en sommeil temporaire du système. Comme nous allons le voir, les auteurs qui par la suite se sont réclamés de lui, ont été amenés à modifier la théorie première pour y inclure cette caractéristique.

## 2°) - LA PERIODE DE LATENCE

La figure 1 ci-contre rassemble l'essentiel des connaissances acquises sur ce point depuis cette époque. (8)

- en calorimétrie isotherme, le thermogramme montre l'existence de deux pics exothermiques bien séparés par une zone où le dégagement de chaleur est pratiquement nul (*période pratiquement athermique*).

- l'analyse chimique de la solution au cours de l'hydratation révèle un palier de concentration correspondant, où la solution reste sursaturée par rapport à la solubilité de l'hydrate.

- la quantité de produits d'hydratation se formant dans cette période reste très faible.

Il faut signaler que ces différentes courbes ont été obtenues avec des rapports d'hydratation Eau/Solide (E/S) variables et dans des conditions d'agitation du système différentes. Le couplage des techniques de conductimétrie et de calorimétrie réalisé par KARMAZSIN et MURAT (9) a cependant permis d'établir la simultanéité de l'effet exothermique et de la chute de la concentration de la solution, sur des systèmes non agités, depuis de faibles valeurs ( $E/S = 0,5$ ) correspondant à une hydratation en pâte, jusqu'à des rapports de  $E/S = 20$ .

../...

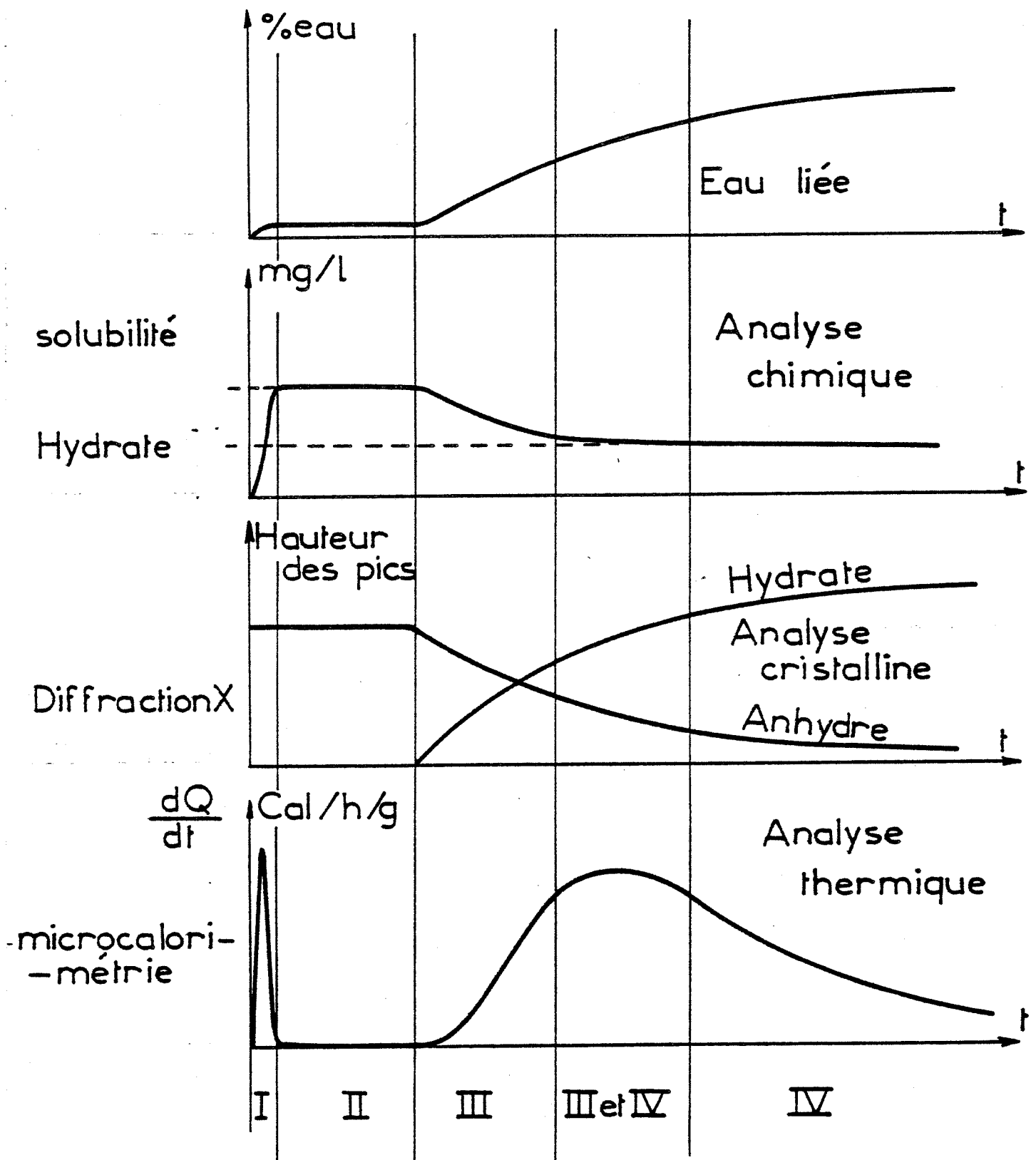


Fig1: HYDRATATION DES LIANTS CALCIQUES

Il est connu aussi que de telles variations du rapport d'hydratation E/S sont pratiquement sans influence sur les temps d'hydratation et de latence. Nos propres essais sur des systèmes non agités (E/S variant de 0,5 à 10) et agités (E/S variant de 5 à 50) nous ont permis de vérifier que les écarts restaient inférieurs à 5% dans le cas de l'hydratation du plâtre.

Comme nous allons le voir maintenant, les différentes théories se sont attachées à fournir une explication de cette Période de Latence, qui apparaît comme étant la caractéristique essentielle et spécifique de l'hydratation des liants calciques, et qui permet leur utilisation en tant que matériaux de construction.

### 3°) - THEORIE DE LA CRISTALLISATION.

Les auteurs qui se sont réclamés de cette théorie (31 à 34) considèrent, à la suite de LE CHATELIER, que la précipitation du gypse a lieu à partir de solutions sursaturées, dont la concentration est maintenue par la dissolution de nouvelles quantités d'hémihydrate.

Pour interpréter la Période de Latence, ils introduisent la notion de *retards à la cristallisation*. De tels retards peuvent être facilement observés lors de la précipitation de nombreux sels peu solubles à partir de solutions sursaturées seules, c'est à dire ne comportant aucun renouvellement par une phase solide (10).

#### La précipitation du Gypse à partir de solutions sursaturées seules.

Dans le cas du Sulfate de Calcium, ces solutions sursaturées sont souvent obtenues (11) en mélangeant doucement des solutions diluées de  $\text{CaCl}_2$  et de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (ou  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), ce qui présente cependant l'inconvénient d'introduire des ions étrangers au système  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .

D'autres auteurs arrivent à des résultats semblables à partir de solutions de chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (12) ou en séparant par filtration, juste après gâchage du plâtre, la solution de la phase solide (13-14).

../...

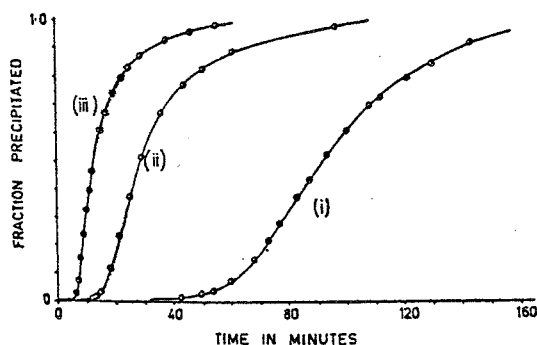


FIG. 2. Kinetics of crystallization of calcium sulfate dihydrate at 30°C without added seeds. Each curve corresponds to a different initial supersaturation: (i) 0.86, (ii) 1.35, and (iii) 1.81.

La figure 2 ci-dessus, tirée de l'un de ces travaux (15) montre que la précipitation commence après un temps-mort, pouvant durer plusieurs dizaines de minutes, durant lequel le changement de concentration reste négligeable. Son appellation de "*Période d'induction*" rend compte de ce qu'elle apparaît comme un préalable nécessaire à l'apparition d'une quantité significative de Gypse dans le système. Elle s'explique par le caractère autocatalytique de la précipitation (cf chapitre III - paragraphe 1°)).

. Il est généralement admis (11) qu'elle est à la fois, et de manière indissociable une période de formation des germes de sel solide hydraté, et de croissance réduite de ces derniers, compte-tenu de leur faible surface extérieure.

. Les mécanismes mis en jeu ici, ont lieu entièrement en solution : la germination est homogène et les germes croissent à partir des ions de la solution.

. La durée de cette période en tant que fonction décroissante du degré de sursaturation de la solution, met ici clairement en évidence que celui-ci est la cause et le moteur de cette précipitation.

### Hydratation du plâtre.

Pour la précipitation du Gypse à partir de la phase solide hémihydratée initiale, les trois propositions ci-dessus sont intégralement reprises dans la théorie dite de la cristallisation, qui précisément tire son nom de l'analogie avec l'exemple précédent. La Période de Latence apparaît comme une période d'induction de ce type qui traduirait un retard à la cristallisation.

La théorie de la cristallisation distingue ainsi (cf figure 1) dans l'hydratation des liants calciques, différentes phases qui s'enchaînent :

. La Période I correspondrait à la dissolution jusqu'à l'établissement d'un "équilibre", généralement considéré comme fixant la "solubilité" de l'anhydre. Cette période, très rapide puisque dans le cas du plâtre elle n'exède pas la minute pour une hydratation qui dure plus d'une heure, est considérée comme sans influence sur les processus ultérieurs au point que certains travaux ne la mentionnent même pas.

. La Période de Latence (Période II) serait une phase de gestation, préalable nécessaire à l'apparition d'une quantité significative d'hydrate, et, à ce titre, paraissant dominée par des processus de germination. La durée totale de l'hydratation dépendrait en grande partie de la cinétique de ces processus.

. La compétition entre la croissance cristalline de l'hydrate et la dissolution de l'anhydre interviendrait seulement au niveau des étapes III et IV, la réaction s'arrêtant avec l'épuisement de ce dernier réactif.

Il est généralement admis que c'est la cristallisation du gypse qui contrôle la vitesse pendant la première partie de l'hydratation (Périodes II + III), la dissolution du semihydrate contrôlant la dernière (Période IV).

Cette conception est assez souvent résumée dans les termes suivants : *"Le Plâtre, 4 fois plus soluble que le gypse, donne une solution sursaturée, à partir de laquelle les cristaux d'hydrate se forment et se déposent en s'enchevêtrant. L'appauvrissement de la solution est compensé par la dissolution de nouvelles quantités de plâtre"*.

En apparence formulé dans des termes que LE CHATELIER ne pourrait désavouer, ce résumé recouvre en fait des conceptions très différentes.

Là où LE CHATELIER imaginait que ce qui limitait l'augmentation de concentration de la solution était l'action contraire de la dissolution et de la précipitation, on considère que le degré de sursaturation s'établit à une valeur fixée par un équilibre de "solubilité". Là où LE CHATELIER pensait que ce degré de sursaturation pouvait être variable suivant le rapport des vitesses, on cherche d'autres facteurs de la réactivité.

Là où LE CHATELIER imaginait que cette sursaturation résultait d'une dynamique entre la dissolution et la précipitation, on envisage un arrêt momentané de la dissolution, une fois l'équilibre atteint.

Là où LE CHATELIER imaginait un mécanisme unique et continu, pour l'ensemble de l'hydratation, on fait intervenir la compétition entre la dissolution et la précipitation uniquement dans la phase terminale et on distingue différentes étapes, séparant germination et croissance.

./...

Cette théorie de la cristallisation, adoptée dès le début des années 1900 (16), est assez souvent appelée "*théorie de LE CHÂTELIER*" du nom de son initiateur. Pourant comme nous le voyons, elle s'écarte notablement de ses conceptions.

L'équilibre de "Solubilité" de l'anhydre.

La théorie de la cristallisation repose sur l'idée, souvent implicitement admise, que la stabilisation de la sursaturation durant la Période de Latence est due à l'établissement de l'équilibre de solubilité de l'anhydre. Elle suppose aussi l'arrêt momentané de la dissolution dans cette période.

SCHILLER, par exemple, déclare à ce sujet (17) :

*"Une pâte peut être vue comme un milieu dense de sources de production et de consommation du Sulfate de Calcium. Si les vitesses de dissolution et de diffusion sont suffisamment élevées, le liquide interstitiel d'une pâte venant d'être gâchée atteint rapidement la concentration d'équilibre avec l'hémihydrate. Les germes de la nouvelle phase ont tendance à diminuer cette concentration, dans leur voisinage immédiat, jusqu'au niveau correspondant à leur propre solubilité, en utilisant les ions en solution pour leur propre croissance. La zone d'influence dans laquelle la concentration est contrôlée par la solutibilité d'une particule est du même ordre de grandeur que la taille de cette dernière. Les germes étant très petits, la concentration de la solution est pratiquement uniforme et en équilibre avec l'hémihydrate à l'exception de petites zones localisées autour de germes en train de croître".*

Le diagramme représentatif du système  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  fait ainsi apparaître des courbes de "solubilité" de l'hémihydrate (sous sa forme  $\beta$  ou  $\alpha$ ), décroissantes en fonction de la température, dans une zone de température ( $<95^\circ\text{C}$ ) où la phase stable est en fait le gypse (18-19).

Quand les auteurs parlent de la "solubilité" de l'hémihydrate, ils considèrent certainement qu'il s'agit en fait de l'établissement d'états métastables. KARMAZSIN (9) fait explicitement remarquer que les branches b) et c) au-dessus de la courbe a) (figure 3) ne peuvent être considérées comme des courbes d'équilibre thermodynamiquement stable, puisque le système ne se maintient pas indéfiniment dans cet état mais évolue ensuite vers des points de la courbe a). Pour le palier de concentration correspondant il parle de "pseudo-équilibre".

.../...

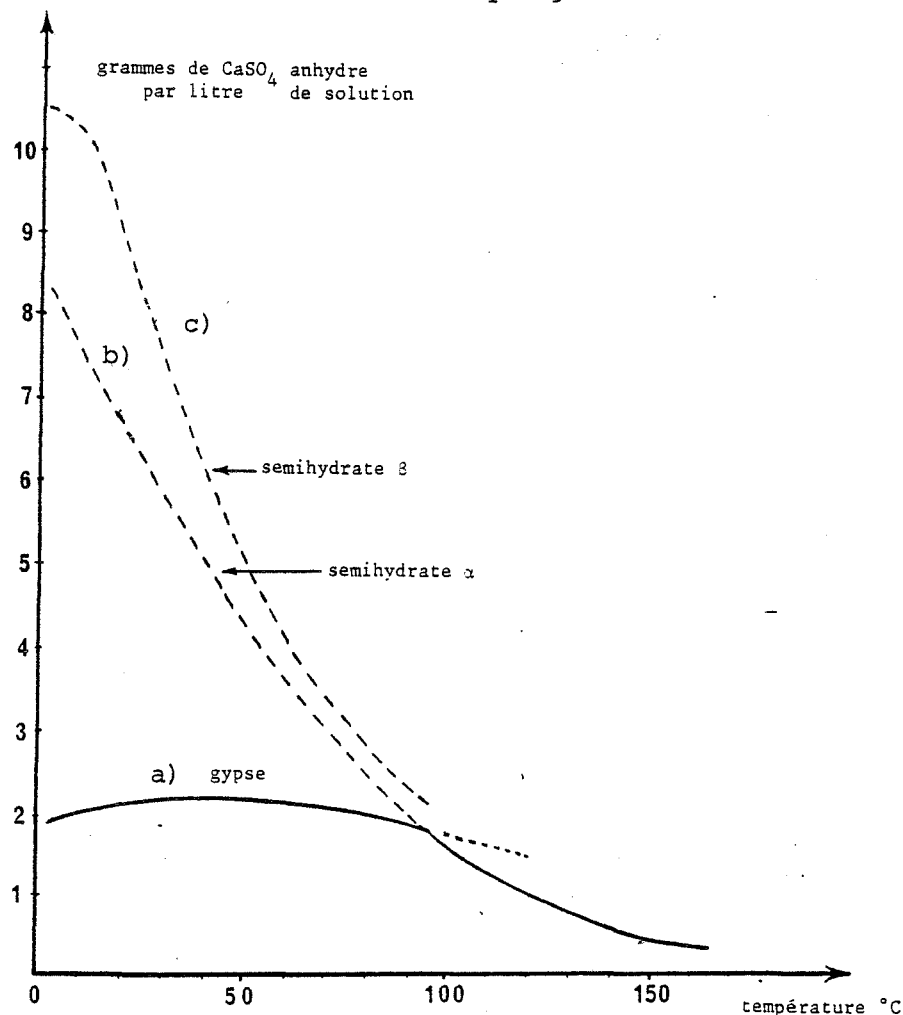


Figure 3 : Solubilité dans l'eau de quelques formes de Sulfate de Calcium.

### Théorie de la cristallisation et mécanismes en solution.

Cette théorie de la cristallisation a débuté par une observation de MARIGNAC suivant laquelle le plâtre donnait une solution sursaturée par rapport à la solubilité du gypse. Elle repose essentiellement sur l'étude de la solution au cours de la prise du Sulfate de Calcium. Les auteurs en sont venus naturellement à la conclusion que les écarts de concentration qu'ils mesurent en cours d'hydratation sont la cause et jouent un rôle moteur dans l'apparition et la croissance de la nouvelle phase hydratée. Ce rôle de la sursaturation de la solution dans la précipitation fait que cette théorie a longtemps été associée à l'idée de phénomènes ayant lieu *entièrement* en solution, la germination étant homogène et la croissance se faisant à partir des ions de la solution. LE CHÂTELIER à son époque n'allait pas jusque là, même s'il observait que le gypse apparaissait non seulement à l'emplacement occupé par les grains de plâtre mais encore au sein même du liquide entre les grains (7).

Les récents développements de la théorie de la cristallisation, dûs en particulier à RIDGE, attribuent précisément un rôle important à la surface du solide initial.

.../...



#### 4°) - THEORIES FAISANT INTERVENIR LA SURFACE DU SOLIDE INITIAL.

##### a) La Théorie Colloïdale.

A ses débuts assez imprécise, cette théorie a longtemps été considérée comme contradictoire avec la théorie de la cristallisation.

Les partisans de la théorie colloïdale (21-22) pensent qu'il n'y a pas encore de gypse dans la Période de Latence mais que les grains d'hémihydrate se recouvrent d'une espèce hydratée intermédiaire, très mal cristallisée qui forme un gel. La Période de Latence correspondrait au temps nécessaire à la recristallisation en gypse de ces produits d'hydratation intermédiaires. Dès lors le gypse ainsi formé en assez grande quantité, pourrait croître à partir des ions de la solution comme dans la phase terminale de la théorie de la cristallisation. Gypse Amorphe (G.A.) pour HANSEN (20) ou "Premiers Hydrates" de composition mal définie et variable, peu stables physiquement et chimiquement, ces corps seraient cependant identifiables par Analyse Thermique Différentielle (23).

La Période de Latence apparaît dans cette conception, comme une longue période de germination hétérogène. La sursaturation de la solution, due ici à la plus grande solubilité de ces produits intermédiaires, ne serait qu'un simple reflet des modifications qui se poursuivent à la surface du solide initial. Dans cette conception, la sursaturation ne joue pas un rôle moteur durant la période de latence. A la limite, le phénomène se produirait de la même façon, avec une simple couche d'adsorption d'eau que l'on maintiendrait à la surface du solide initial.

##### b) La germination hétérogène dans la théorie de la cristallisation.

RIDGE arrive, de son côté, à observer par microscopie en lumière réfléchie (24), la présence de Gypse dès le début de l'hydratation. Pour lui, le dihydrate apparaîtrait aussi par un mécanisme de germination hétérogène, mais qui aurait lieu de manière brutale et immédiate dès le contact avec l'eau, en des sites énergétiquement favorables de la surface de l'hémihydrate. Sa quantité serait cependant insuffisante pour entraîner aussitôt une précipitation significative. La période de latence serait alors une phase de croissance de ces germes à partir des ions de la solution, très lente compte tenu de leur faible surface extérieure. RIDGE maintient ainsi, comme dans la théorie de la cristallisation, le rôle moteur de la sursaturation pendant la période de latence pour produire une quantité significative de gypse dans le système. Il accorde cependant un rôle non négligeable à la surface du solide initial dans l'apparition des premières traces de gypse.

.../...

Les résultats et arguments des deux écoles sont présentés et discutés par JEANDOT (25) et RIDGE (26). Ce dernier estime qu'il n'y a pas de preuve sérieuse de la formation d'un gel. Ces deux théories ne paraissent pas cependant si éloignées, si l'on considère avec lui (26) que nombre de propriétés colloïdales observées peuvent s'expliquer par la très petite taille des particules de gypse formées aux premiers instants. Les microcristallites donnent en effet en diffraction des rayons X des raies très élargies et leur très petit rayon de courbure les rend aptes à fixer de l'eau autour d'eux, adsorption qui donne lieu à des pics en A.T.D. On sait par ailleurs, que les fines particules sont plus solubles que les grosses. Au bout du compte, il n'y a plus beaucoup de différences entre les germes hétérogènes de la théorie de la cristallisation et les produits d'hydratation intermédiaires mal cristallisés de la théorie colloïdale, le terme de gel pouvant s'appliquer aux systèmes formés de particules ultramicroscopiques. Il ne reste que des différences d'appréciation quant aux rôles relatifs joués, pendant la période de latence, par la précipitation à partir de la solution, et l'hydratation directe de l'hémihydrate, pour arriver à la formation d'une quantité appréciable de gypse dans le système.

La formation d'un gel dans la théorie colloïdale ou de germes à la surface de l'hémihydrate initial selon RIDGE peut être expliquée par des phénomènes locaux de sursaturation particulièrement élevée au voisinage immédiat du solide.

Des travaux récents ont rendu possible une autre interprétation de ces phénomènes, en introduisant la possibilité d'une action directe de l'eau sur l'hémihydrate.

#### 5°) - REACTION "TOPOCHIMIQUE" D'HYDRATATION.

##### Définition.

Dans cette conception, ce n'est plus le solide initial qui se dissout dans l'eau et qui reprécipite sous forme hydratée à partir de la solution, mais au contraire l'eau qui se dissout dans le réseau cristallin de l'anhydre, provoque, à l'intérieur même de la structure, une précipitation de germes de la nouvelle phase dont la croissance est alimentée par la diffusion à l'état solide des molécules d'eau et une réaction à travers l'interface ainsi créée. On retrouve un processus classique admis, par exemple, pour l'oxydation des métaux pulvérulents. A l'image de ces réactions hétérogènes SOLIDE/GAZ, la structure cristalline du solide anhydre initial est ainsi transformée de l'intérieur et la combinaison progressive avec l'eau a lieu in situ, pour donner, grain à grain, la nouvelle phase hydratée.

.../...

Dans ce type d'hydratation, les molécules constituant le solide ne transitent pas par la solution et n'ont pas la "mobilité" que LE CHATELIER jugeait indispensable à la formation d'une nouvelle structure. Le terme "topochimique" rend seulement compte de cette "unité de lieu", mais on conçoit mal qu'une réaction ainsi localisée puisse se produire suivant un autre mécanisme que celui imaginé dans le cas des réactions SOLIDE/GAZ classiques.

#### Hydratation par la vapeur d'eau.

C'est précisément en montrant expérimentalement que le sulfate de calcium pouvait être entièrement hydraté par la vapeur d'eau, que TRIOLLIER (27-28) en a déduit, pour ce composé, la possibilité de s'hydrater par une réaction de ce type. Cette hydratation par la vapeur d'eau ne se produit, toutefois, que lorsque le plâtre a été préparé par une déshydratation sous très faible pression de vapeur d'eau ( $P_{H_2O} \leq 0,5$  torrs). Dans ces conditions, elle a lieu sans destruction des grains d'anhydride par dissolution et sans formation de grains d'hydrate distincts des premiers. On n'a donc pas l'enchevêtrement des cristaux qui augmente la cohésion de l'ensemble et crée l'apparition de résistances mécaniques. La courbe de degré d'avancement sépare, nettement ici, une étape de germination d'une étape de croissance, suivant des mécanismes nécessairement hétérogènes.

#### Hydratation par l'eau liquide.

α) - Dans ce cas, il paraît difficile de concevoir un mécanisme "topochimique" de ce type pour la totalité de l'hydratation. On comprendrait mal, en effet, que la solution reste sursaturée pendant que le solide se transforme en gypse en des proportions notables. On envisage par contre aisément que l'hydratation puisse s'amorcer de cette manière. L'hypothèse d'une germination hétérogène est fortement étayée par la mise en évidence expérimentale de ce mécanisme.

β) - Si ce processus n'est pas instantané et si sa première phase (dissolution de l'eau dans le réseau cristallin de l'hémihydrate) doit durer un certain temps, elle peut correspondre à la formation topochimique du gel de la théorie colloïdale avant sa recristallisation en gypse. C'est ainsi que EIPeltauer (29) interprète un certain nombre d'observations au microscope. RIDGE (30) objecte que le phénomène observé est lié à la porosité des grains d'hémihydrate et qu'il peut être dû à la lente pénétration de l'eau dans les pores.

## Chapitre 2 - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES PERMETTANT DE SUIVRE L'AVANCEMENT DE LA RÉACTION D'HYDRATATION

### Méthodes industrielles.

Les progrès de la réaction d'hydratation s'accompagnant du durcissement de la masse solide, on utilise traditionnellement dans l'industrie du plâtre un certain nombre de méthodes mécaniques (aiguille de vicat, test de Gilmore, test du couteau, ...). Elles permettent de suivre le développement de la prise et l'apparition des résistances mécaniques. Ces méthodes ont pour inconvénient de dépendre de la dextérité de l'expérimentateur et de mesurer seulement la résultante de plusieurs phénomènes dont chacun devrait être étudié séparément. Tout en étant encore très utilisées pour la détermination pratique du temps de prise, elles apportent peu d'informations sur l'aspect fondamental des mécanismes.

### Thermométrie et Calorimétrie adiabatique.

Le dégagement de chaleur produit par l'hydratation peut être enregistré au moyen de thermomètres ou de thermocouples plongés dans la pâte. Le système est alors placé dans une enceinte adiabatique pour limiter les interférences du milieu extérieur. C'est par de telles techniques de thermométrie et de calorimétrie adiabatique que Neville (35) a mis en évidence la Période de Latence. Les conclusions et équations de RIDGE (26) reposent sur des expérimentations du même type. Toutefois on n'est jamais sûr dans ce type d'expérience qu'une partie des phénomènes observés ne soit pas due à l'élévation de température du système.

### Calorimétrie Isotherme.

En réalisant un appareillage permettant de mesurer les flux de chaleur instantanés, avec une très forte sensibilité, TIAN et CALVET ont posé à la fois les bases de la calorimétrie isotherme et de la microcalorimétrie. Une des premières applications de leur calorimètre (36) porta sur l'hydratation des ciments, qui donne lieu à un dégagement de chaleur particulièrement lent. Le thermogramme enregistre, en fonction du temps, le flux de chaleur instantané dégagé au cours de l'hydratation qui se poursuit en régime isotherme. Par rapport à celle obtenue en calorimétrie adiabatique, on a une courbe dérivée dont l'intégrale donne la chaleur de réaction. Considérée en fonction du temps, cette courbe donne une mesure de la cinétique d'hydratation. DE TOURNADRE (37) étudia de

../...

cette manière l'hydratation des aluminates de chaux et l'action d'adjuvants organiques. MAGNAN (38) recommande cette méthode pour l'étude de l'hydratation des liants calciques.

### Conductimétrie Electrique.

Sachant qu'à la transformation du solide correspond une variation dans la composition de la solution, CHASSEVENT (39) dès 1926 proposa d'ajouter à l'étude de la masse faisant prise celle de la solution se formant au contact du solide. Or l'état physique d'une pâte ne permet pas l'étude analytique de la solution. Pour arriver à en déterminer la composition, il est nécessaire d'augmenter la proportion d'eau. Compte-tenu de la lenteur des diffusions, il faut alors agiter énergiquement pour uniformiser la concentration dans tout le système et mettre en contact le solide avec toutes les parties de la solution. De cette manière, pour des rapports Eau/Solide élevés, on se rapproche des conditions existant dans une pâte où la très petite dimension des espaces intergranulaires fait que le liquide interstitiel est tout de suite en relation avec la phase solide malgré l'absence d'agitation.

Les méthodes d'analyse de prélèvements risquent de donner des résultats inexacts par la perturbation qu'elles apportent au système et du fait de la rapidité de l'hydratation du plâtre.

Seules des mesures de CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE permettent de suivre en continu et in situ les changements de concentration de la solution au contact du solide. Elles présentent cependant l'inconvénient de ne pas distinguer entre elles les espèces ioniques qui contribuent au passage du courant.

### Méthodes expérimentales retenues pour la présente étude.

Chacune d'entre elles étant bien adaptée à une étude fondamentale, nous avons utilisé les deux méthodes de CALORIMETRIE ISOTHERME et de CONDUCTIMETRIE ELECTRIQUE pour suivre la réaction d'hydratation des liants calciques. La comparaison de leurs résultats, obtenus dans des conditions d'hydratation et d'agitation différentes, est susceptible d'apporter une meilleure compréhension de phénomènes qui peuvent être liés aux modes d'hydratation correspondants à chaque méthode. La mise en relation de plusieurs techniques à propos d'une même étude, permet souvent, par la convergence et la diversité qu'elles apportent une meilleure analyse des mécanismes mis en jeu.

Au cours de notre étude, nous avons utilisé d'autres techniques expérimentales en particulier pour la caractérisation des solides (Radiocristallographie, Surfaces Spécifiques B.E.T., Thermoluminescence, Analyses Thermiques

A.T.G. et A.T.D., ....). Ces techniques sont plus ou moins classiques et leur utilisation au laboratoire a déjà fait l'objet de publications (1). Pour ne pas alourdir cet exposé, nous ne les détaillerons donc pas.

En outre, les collaborations poursuivies avec d'autres équipes de recherche ont permis, par des essais interlaboratoires, de vérifier un certain nombre de résultats expérimentaux obtenus avec ces différentes techniques (40, 42).

## 1°) - CALORIMETRIE ISOTHERME

### a) Appareil "ARION".

L'appareil que nous avons principalement utilisé est un microcalorimètre, isotherme et différentiel commercialisé sous la marque "ARION".

#### - Régime Isotherme -

La température du bloc calorimétrique est réglable et contrôlée par un régulateur électronique. La température usuelle d'hydratation est de 25°C. Nous avons pu vérifier durant plusieurs heures, que cette valeur était stable à moins de 0,1°C. Le raccordement en différentiel des flux mètres à semi-conducteurs assure une bonne stabilité à la ligne de base.

#### - Mise en contact des phases Eau et Solide -

Elle est réalisée à l'intérieur même du calorimètre, après un temps suffisant d'équilibrage thermique de l'ensemble.

L'injection du liquide se fait à l'aide d'une seringue microdoseuse, sans aucune production d'énergie d'origine mécanique. L'eau est envoyée sur le solide situé au fond d'une cellule de réaction en acier inoxydable de diamètre 18 mm, par une série d'injections de 10 µl chacune (cf Figure 4).

En faisant pivoter la seringue sur elle-même entre deux injections, on réalise une meilleure répartition de l'eau pour le mouillage de la surface du solide.

Les conditions usuelles d'hydratation portent sur des masses de solide de 250 ou 500 mg, avec un rapport d'hydratation Eau/Solide en poids de  $E/S = 1$ .

Le système n'est pas agité.

#### - Dispositif spécial pour l'hydratation des ciments -

Dans le cas du plâtre, le nettoyage de la cellule de réaction en

../...

2 - 4

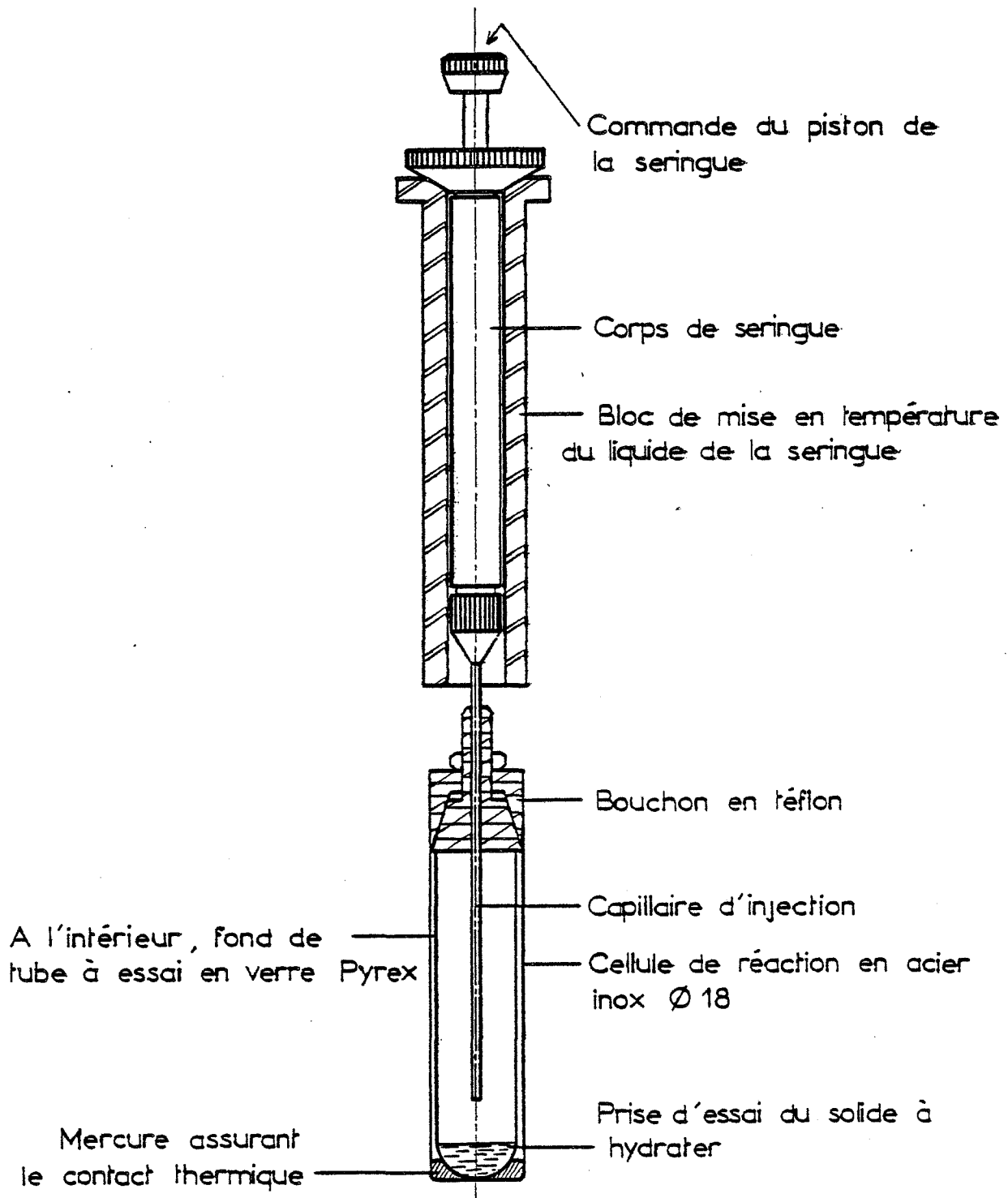


Figure 4 : CELLULE DE REACTION ET  
SYSTEME D'INJECTION

inox ne pose pas de problème. En effet le Sulfate de Calcium n'étant pas un liant calcique "hydraulique", le bloc formé après hydratation se défait facilement et perd sa cohésion quand il est maintenu sous eau.

Le ciment par contre a pour inconvénients d'adhérer fortement aux parois et d'être fort peu soluble, sinon dans les acides. Dans ce cas, le problème était d'éliminer chaque fois toute trace de produit d'hydratation provenant d'essais antérieurs et tout résidu du nettoyage à l'acide dilué. Nous avons donc dû concevoir un système à usage unique, constitué de fonds de tubes à essai en verre pyrex, calibrés au diamètre, et maintenus au fond par le bouchon de la cellule inox (*cf Figure 4*). Le contact thermique est assuré par une petite quantité de mercure entre les deux parois. L'inertie thermique surajoutée par ce dispositif ne semble pas constituer un handicap important compte-tenu de la durée d'hydratation des ciments. L'adoption d'un tel système nous a permis d'améliorer notablement (mais, comme nous le verrons au chapitre IV, pas complètement) la reproductibilité de nos essais.

#### *b) Appareil "LKB".*

Un certain nombre d'essais comparatifs (*cf Chapitre IV*) ont été conduits sur un deuxième microcalorimètre (LKB 2107) dont nous disposons aussi. Le bloc calorimétrique, avec ses flux-mètres à semi-conducteur, est ici disposé dans une enceinte thermorégulée. Nous y avons adapté des cellules de réaction en verre d'un diamètre (8mm) plus petit que dans le montage précédent et un système similaire d'injection d'eau au dessus de la poudre à l'aide d'une seringue.

#### *c) Montage KARMAZSIN-MURAT*

Des essais couplés de conductimétrie et de calorimétrie ont pu être effectués avec le montage réalisé par MURAT et KARMAZSIN (9). La régulation en température est ici assurée par une climatisation de toute la pièce où est installé cet appareil.

### 2°) - CONDUCTIMETRIE ELECTRIQUE.

La conductivité électrique de la suspension est déterminée en y plongeant une cellule de mesure comportant deux électrodes en platine raccordées à un pont de mesure "TACUSSEL CD 75". Les essais sont effectués sous agitation magnétique dans un vase à double paroi, étanche de capacité 5 ml, thermorégulé à 25°C.

../...



La mesure de la conductivité électrique de *suspensions* impose certaines particularités à l'appareillage, ainsi que des précautions supplémentaires au niveau du mode opératoire et de la mesure elle-même.

### Cellule de Mesure et Mode Opératoire.

La cellule de mesure est du type "TACUSSEL CM 05 G". Les électrodes en platine ont pour surface  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  et sont espacées de 5 mm.

. Le renfort de maintien en verre entre les électrodes est ici supprimé. afin d'éviter la sédimentation du solide à cet endroit et donc des modifications importantes de la constante de cellule pendant l'hydratation (cf. Figure 5). Cette innovation s'avère indispensable pour des mesures portant non seulement sur des suspensions, mais sur des produits qui, même en milieu dilué, ont tendance à s'agglomérer, durcir et adhérer au cours de la réaction.

. L'abrasion des particules entraînées par l'agitateur ne permet pas non plus de maintenir à la surface des électrodes un dépôt platiné. Aussi faut-il se contenter, avant chaque essai,

- de régénérer chacune de ces surfaces par un courant d'électrolyse dans une solution d'acide sulfurique dilué à 5%,

- et de réajuster la constante de cellule avec du KCl 0,1 N étalon de conductibilité 12,88 mS à 25,0°C.

Il faut éviter au maximum la formation de "grumeaux" et de bulles d'air au moment du mélange initial de l'eau et du solide. A cet effet, il paraît plus commode de verser, au moyen d'une pipette, l'eau (préalablement mise à la même température) sur le solide que d'effectuer l'opération inverse.

Le vase est fermé hermétiquement. Pour les expériences sur les ciments qui durent plusieurs heures, on évite évaporation et condensation sur l'intérieur du couvercle en plaçant le vase et sa cellule de mesure dans un caisson chauffé à plus de 25°C (cf Figure 5). Il ne nous a pas paru opportun de purifier l'atmosphère de son gaz carbonique. Le bullage de gaz inerte qu'il aurait alors fallu réaliser aurait perturbé fortement la mesure effectuée sur des quantités restreintes (usuellement 4 ml d'eau, 200 mg de solide, E/S = 20).

### Mesure de la conductibilité électrique des suspensions étudiées.

Les mesures sont effectuées avec une fréquence de 4 kHz. Pour tous les corps étudiés, elles restent inférieures à 10 m S.

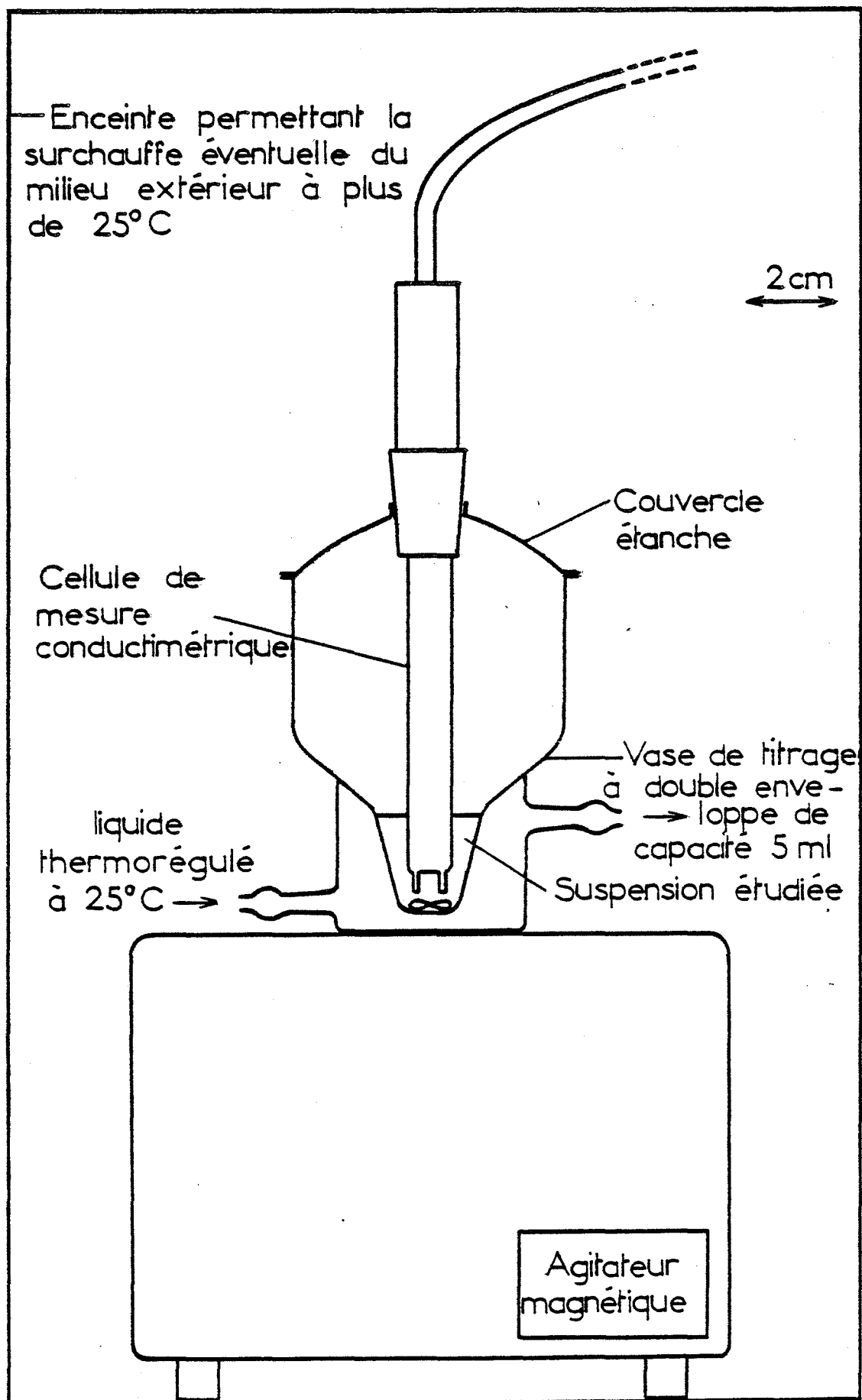


Figure 5 : MONTAGE EXPERIMENTAL DE CONDUCTIMETRIE

La présence de particules solides dans la solution ajoute une résistance au passage du courant et modifie la mesure de la conductibilité de la solution. L'importance de ce terme peut être appréciée sur une solution en équilibre stable avec la suspension solide : on compare successivement les valeurs mesurées sous agitation et après arrêt de l'agitation quand les particules solides ont décanté. L'écart systématique ainsi introduit est largement négligeable par rapport aux phénomènes que nous étudions. Il semble, en outre, indépendant de la granulométrie de la phase solide (du moins pour les valeurs habituelles de celle-ci  $< 100\mu$ ). L'influence des particules solides sur la mesure n'est décelable que pour des rapports d'hydratation de 3 ou de 5 quand la consistance du mélange est proche de celle d'une pâte.

Toutes ces particularités des essais de conductimétrie sur des suspensions affectent la précision des mesures, mais pas suffisamment pour modifier sensiblement les conductibilités assez élevées que nous mesurons (gamme de travail 50 mS). La précision est suffisante pour suivre des évolutions et mener des essais comparatifs avec un même rapport d'hydratation, car il ne s'agit pas pour nous de mesurer exactement des valeurs absolues.

#### Mesure de conductivité et détermination de la concentration.

La conductivité électrique d'un électrolyte en solution n'est qu'approximativement proportionnelle à sa concentration. En toute rigueur, pour relier entre elles ces deux grandeurs caractéristiques d'une même solution, il faudrait introduire un facteur correctif variable en fonction de la concentration, ou établir une courbe d'étalonnage.

Mais dans cette étude, les valeurs exactes de la concentration importent moins que leur comparaison dans différents essais. A défaut de pouvoir facilement comparer entre elles des valeurs de concentration, nous comparerons les mesures correspondantes de conductivité électrique (qui reste une fonction monotone croissante de la concentration).

Par ailleurs, nous travaillerons avec des rapports d'hydratation suffisamment élevés  $E/S \geq 3$  pour pouvoir considérer la concentration en eau comme constante et ne pas avoir à introduire une nouvelle correction pour tenir compte de ce facteur dilution (ce qui est le cas pour les pâtes de  $E/S \leq 2$ ).

Dans le cas du Sulfate de Calcium, toutes ses formes hydratées, de par leur stoechiométrie, libèrent ou consomment au cours de leur dissociation ou

.../...

de leur cristallisation, des quantités égales d'ions Calcium  $\text{Ca}^{2+}$  et d'ions Sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ . La conductimétrie permet donc de suivre pleinement l'évolution de la concentration commune aux deux espèces ioniques en solution. On pourra ainsi, grâce à cette méthode comparer l'hydratation de différentes préparations de Sulfate de Calcium (*cf Chapitre III*).

#### Application de cette technique aux aluminates de calcium.

Les aluminates de calcium et leurs différentes formes hydratées font intervenir en des proportions stoechiométriques différentes les espèces qui les composent. Une mesure globale de conductivité ne suffit plus, et il faut étudier séparément la concentration de chacune des espèces ioniques en solution. En l'absence d'électrodes spécifiques fiables, la mesure en continu n'est plus possible et on doit revenir à l'analyse chimique de prélèvements. Cette méthodologie, conduisant à la détermination par points des évolutions de concentration, dites courbes de WELLS (43), a été particulièrement développée par BARRET et Coll (44-45).

Nous verrons cependant au chapitre IV que bien que manquant de rigueur (et il faudra être prudent au niveau de l'interprétation), un suivi en continu au cours de l'hydratation apporte un certain nombre d'informations qualitatives qui échappent à l'analyse de prélèvements nécessairement espacés dans le temps.

Cette méthode de conductimétrie présente, en outre, l'avantage d'être facile d'utilisation et de mise en oeuvre, là où l'établissement de courbes de WELLS reste une opération laborieuse ne permettant pas la multiplication d'un grand nombre d'essais. Elle peut permettre ainsi d'ouvrir de nouvelles perspectives dans la compréhension de ces phénomènes, qui pourront ensuite faire l'objet d'études plus précises.



## Chapitre 3 : ETUDE DE LA REACTIVITE DU SULFATE DE CALCIUM

Outre l'intérêt pratique de cette question, l'étude de la réactivité du Sulfate de Calcium, qui comprend en particulier l'influence des différents agents d'accélération, est susceptible d'apporter une compréhension supplémentaire des mécanismes d'hydratation.

Les limites et les insuffisances des théories de l'hydratation des liants calciques apparaissent justement lors de l'étude de la réactivité de ces corps. La validité et la cohérence d'un système d'interprétation de ces phénomènes résident précisément dans sa capacité à rendre compte de l'ensemble des facteurs qui modifient la vitesse de la réaction.

A l'aide des techniques expérimentales décrites au chapitre 2, nous reprendrons ici l'étude des cas classiques où l'on observe une accélération de l'hydratation du plâtre. Nous n'envisagerons pas cependant l'action de substances étrangères au système  $\text{Ca SO}_4 - \text{H}_2 \text{O}$  dont on s'accorde d'ailleurs (25) à reconnaître qu'elle dépend fortement de l'origine du plâtre étudié.

### 1°) POSITION du PROBLEME

Au chapitre premier, nous avons pu classer, non sans d'inévitables recoupements, les différentes théories de l'hydratation des liants calciques, en deux grandes familles.

On peut poursuivre ce distinguo lors de l'étude de la réactivité de ces corps, et plus particulièrement du Sulfate de Calcium.

- Un premier groupe d'auteurs insiste sur le rôle prépondérant de la compétition entre la dissolution et la précipitation à partir de la solution. Leur intérêt se portant plus volontiers sur l'étude de la solution, les différences de réactivité sont naturellement attribuées à des variations de la "solubilité" de l'hémihydrate (31), de sa vitesse de dissolution (32-46) ou de la vitesse de cristallisation (47).

- Un deuxième groupe s'intéresse plus particulièrement au rôle joué par la surface de l'hémihydrate initial dans l'apparition des premières traces de Gypse. Les partisans de cette conception, tout en reconnaissant dans certains cas l'influence des premiers paramètres, voient dans le phénomène de

germination hétérogène le facteur principal de la réactivité, d'où l'intérêt qu'ils portent aux états de surface, aux défauts de structure et aux modes de préparation de ces solides (48 à 51)

Dans ce premier paragraphe, nous ferons, au préalable, la description du cas de l'accélération par le Gypse. Ce mode d'accélération de la prise a certainement été le premier observé et sert aujourd'hui encore de référence à la plupart des explications. Il nous amènera à présenter les différents types de germination.

#### a) Accélération par le Gypse.

CHASSEVENT (39) serait le premier à avoir noté l'accélération de la prise provoquée par l'introduction de Gypse pulvérisé. WEISER et MORELAND (31), par des essais de calorimétrie adiabatique, montrent que le phénomène d'accélération est fonction de la quantité de Gypse introduite. Pour RIDGE (51), ces ajouts diminuent la durée de la Période de Latence sans pour autant provoquer une modification de la vitesse de réaction.

Le même effet accélérateur provoqué par l'ensemencement en Gypse du système est observé dans le cas de la précipitation à partir de solutions sursaturées (ne faisant pas intervenir ici de phase solide initiale) (10 à 15). La réduction de la Période d'induction est là aussi fonction de la quantité ajoutée.

Ces phénomènes d'accélération sont attribués à l'augmentation de la surface de produit final hydraté disponible pour la croissance. En effet, cette vitesse de croissance  $v_c$  (cf. paragraphe 2e) est, toutes choses égales par ailleurs, proportionnelle au nombre de grains d'hydrate présents  $N_H$ , et à leur surface extérieure  $S_H$  :  $v_c = k N_H S_H (C - C_E)^n$ , traduisant ainsi le caractère *autocatalytique* de la réaction d'hydratation. C'est précisément cette caractéristique qui est utilisée dans ce type d'accélération. La Période de Latence apparaît comme un préalable nécessaire à la formation d'une quantité significative de Gypse pouvant alors entraîner une précipitation massive. Des ajouts extérieurs en produit final hydraté se substituent à la fonction d'"induction" jouée par cette Période et la raccourcissent en proportion.\*

---

\* A propos de ce caractère autocatalytique de la précipitation, la ressemblance avec des réactions autocatalytiques homogènes, par exemple d'hydrolyse des esters (52), (dont l'expression de vitesse est analogue  $dx/dt = k x \cdot (a-x)$ ) est assez frappante pour être notée. Les courbes de degré d'avancement ( $x$ ) ont la même forme sigmoïdale que les thermogrammes relatifs à l'hydratation du plâtre dans un calorimètre adiabatique (51), ou les courbes de précipitation à partir de solutions sursaturées seules (cf chapitre 1 - figure 2).

Nous avons ainsi pu observer expérimentalement qu'un ajout de 5% de Gypse ayant une surface spécifique de  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\text{Ca SO}_4, 2 \text{ H}_2 \text{ O}$  R.P. MERCK) ne provoque pas de modification significative du temps d'hydratation. Par contre une fois broyé à  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ , il accélère notablement cette réaction (cf Figure 6).

Ce type d'accélération par du Gypse broyé est utilisé dans les fabrications industrielles et présente d'ailleurs l'inconvénient d'apporter une diminution des résistances mécaniques après prise. Avec les conditions de broyage et de stockage industrielles, on observe un vieillissement de ce Gypse broyé qui oblige à l'ajouter fraîchement préparé. Au laboratoire, le broyage de 1 mn au vibrobroyeur AUREC porte, dans tous les cas, la surface spécifique à  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Bien que très efficace, il n'est pas suffisant par ailleurs pour provoquer une "amorphisation" de ce Gypse vis à vis de la diffraction des rayons X (cf. paragraphe 2°)-3). Après conservation en petites quantités au laboratoire (une partie à l'air libre, l'autre en récipient hermétiquement fermé), nous n'avons pas noté de modification du pouvoir accélérateur du Gypse ainsi broyé, pendant les 6 mois où nous avons suivi son vieillissement (Dans ces essais de calorimétrie avec  $E/S=1$ , le gypse broyé en cours de vieillissement était ajouté en proportion de 5% en poids à l'hémihydrate).

Comme son nom l'indique, l'ensemencement en Gypse apporte une modification du nombre et de la taille des germes. Ce cas est l'exemple type d'accélération par modification de la capacité de germination et par elle seule. En effet, comme nous avons pu le vérifier en conductimétrie (cf Figure 6), il n'y a aucun changement du degré de sursaturation de la solution.

Sur la base de cet exemple type, bon nombre de cas d'accélération ont été expliqués par une modification de la capacité de germination du système, due en particulier à la germination hétérogène.

On distingue, nous le rappelons, deux types de germination : "homogène" et "hétérogène". Le premier dépend fortement de la concentration en ions, de la solution, le second dépend plutôt de l'état du solide. On peut les voir comme des mécanismes concurrents pour l'apparition du Gypse dans le système, dont les importances relatives pourraient varier suivant les conditions d'hydratation et suivant les solides étudiés.

.../...



b) La germination "homogène".

La théorie de la germination est due à VOLMER (53-54). Elle est applicable à la formation de germes cristallins à partir des ions d'une solution dont on considère que la concentration n'est pas affectée par l'apparition des germes de la nouvelle phase. A l'issue d'un raisonnement thermodynamique, où interviennent les termes d'énergie de surface, elle prévoit l'existence d'un germe critique instable, susceptible de croître indéfiniment si le système n'est pas fermé (55-56). Dans ces conditions, la taille du germe critique, supposé sphérique, est donnée par :

$$n_c = 36 \pi v_m^2 \cdot \left( \frac{2 \gamma}{3 |\Delta G|} \right)^3$$

où  $n_c$  est le nombre de moles constituant le germe critique

$v_m$  est le volume molaire du solide <S>

$\gamma$  est la tension superficielle du solide <S> vis à vis de l'eau exprimée en dynes/cm (ou encore g/sec<sup>2</sup>) en système C.G.S.

La variation d'enthalpie libre molaire de la réaction de précipitation ((S)) → <S>, est ici, la solution liquide étant supposée parfaite :

$$\Delta G = \mu_{<S>} - \mu_{(S)} = \mu_{<S>}^* - \mu_{(S)}^* - RT \ln C$$

$\mu_{<S>}^*$  et  $\mu_{(S)}^*$  étant les potentiels chimiques de référence corps pur solide <S> et liquide (S). Soit  $C_E$ , la concentration de saturation de la solution, en équilibre avec un grain de rayon infini, la loi d'action de masse donne

$$\mu_{<S>}^* - \mu_{(S)}^* - RT \ln C_E = 0$$

et

$$n_c = n_c^* \left| \frac{\ln C}{\ln C_E} - 1 \right|^{-3}$$

avec

$$n_c^* = \text{cst} = 36 \pi v_m^2 \left( \frac{2 \gamma}{3 RT \ln C_E} \right)^3$$

La taille du germe critique est donc une fonction fortement décroissante de la concentration de la solution. On conçoit qualitativement que le taux de formation de ces germes sera d'autant plus élevé que la sursaturation  $C/C_E$  sera plus forte, et qu'un tel phénomène sera très sensible à de petits écarts de la concentration.

S'il paraît très difficile (57 à 59) d'établir une expression de la vitesse de germination, les quelques données dont on dispose dans ce domaine vont dans le sens de l'appréciation précédente.

.../...

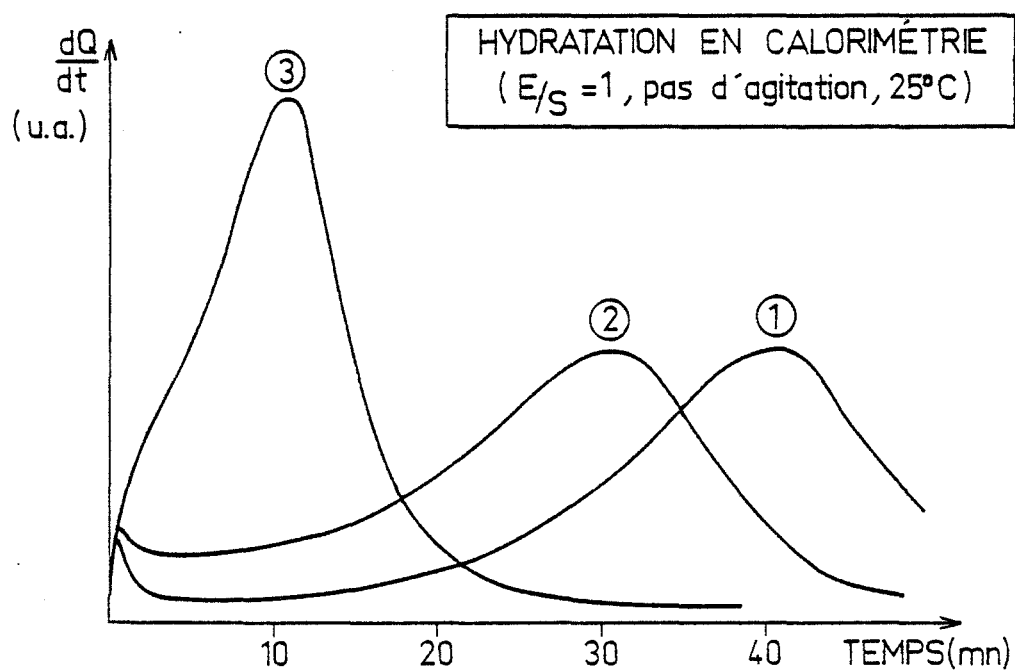
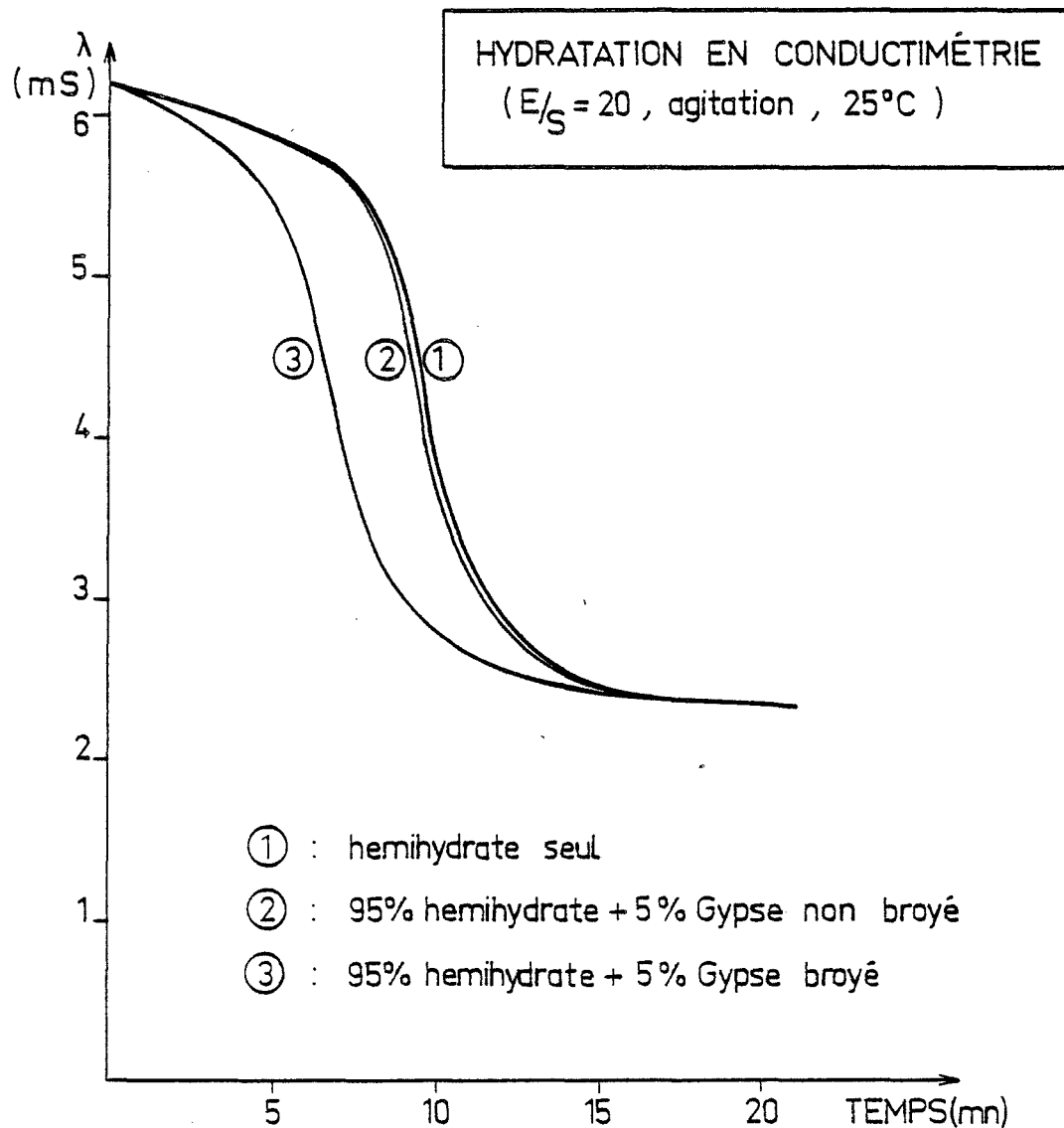


Figure 6: ACCELERATION PAR LE GYPSE

La détermination expérimentale des valeurs de tension superficielle Solide/Liquide est fortement entachée d'erreur. Pour le Sulfate de Calcium dihydraté ( $\text{Ca SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) vis à vis de l'eau, la valeur de  $\gamma = 370$  dynes/cm a cependant été avancée (60). Avec cette valeur et pour une sursaturation relative  $C/C_E = 2$ , on calcule pour le germe critique de Gypse, un poids de  $10^{-10}$  g environ, correspondant à  $5 \times 10^{-13}$  moles. Les germes se forment bien avant de pouvoir être observés.

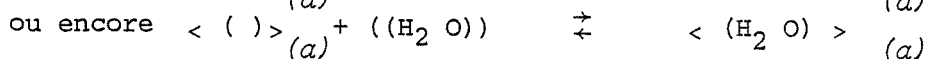
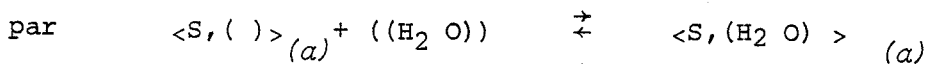
La présence de parois ou de poussières favorise ce type de germination. La forme du germe cristallin et la fluctuation locale d'énergie nécessaire à son apparition sont modifiées par la présence de l'interface Solution/Paroi préexistant. La paroi ne joue qu'un rôle physique de "support" et n'échange pas de matière avec le reste du système. Si la présence de cette troisième phase modifie les conditions locales, elle ne change pas fondamentalement pour autant le mécanisme de la germination. Il s'agit toujours de l'apparition d'une nouvelle phase solide à partir des ions d'une solution liquide sursaturée comme pour la germination "homogène" classique.

Dans la littérature, cette variante de la germination homogène est souvent appelée, sans autres précisions, germination "hétérogène". Il semble préférable de réserver ce terme à un autre mécanisme de germination, spécifique des systèmes réactionnels hétérogènes, que nous décrivons ci-après.

### c) La germination hétérogène.

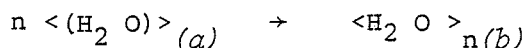
Dans ce cas, deux phases, formant un système réactionnel hétérogène (Solide-Liquide par exemple) préexistent, et une nouvelle phase solide apparaît au sein même de la première. Ce mécanisme de germination hétérogène peut être vu comme une précipitation à l'état solide. Il faut envisager un mécanisme "topochimique" (cf chapitre 1) en deux étapes au moins (56) :

- La première sera une dissolution de l'eau en position interstitielle dans le réseau cristallin de l'anhydre (a), que l'on pourra représenter



avec  $K_i$  pour constante d'équilibre,

- La deuxième étape sera la précipitation de la nouvelle phase (b) sans changement de composition qui s'écrit en éléments de structure



La première étape, équilibrée, relie la fraction molaire  $x$  des défauts interstitiels de la phase solide à la concentration en eau  $[\text{H}_2\text{O}]$  de la solution :  $k_i = x/[\text{H}_2\text{O}]$ . La variation d'enthalpie libre de la réaction de précipi-

.../...

tation de  $n$  molécules d'eau en position interstitielle dans le réseau de l'anhydre peut s'écrire (56) :

$$\Delta G_{a,b} = \Delta G_{a,b}^{\circ} - RT \cdot \ln (K_1 \times [H_2 O])$$

L'apparition de ces germes à partir du solide fait intervenir

- la concentration en eau de la solution  $[H_2 O]$ , qui pour des solutions diluées peut être considérée comme constante et indépendante de la concentration en ions de la solution (ce qui n'est déjà plus vrai dans les conditions d'hydratation en pâte où les rapports Eau/Solide sont faibles).

- elle fait également intervenir les caractéristiques du solide, par l'intermédiaire de la constante  $K_1$ .

*Certes une fois créé, le germe cherchera à se mettre en équilibre à la fois avec le solide dont il est issu, et avec la solution au contact de laquelle il se trouve. Sa taille et sa croissance dépendront alors de la concentration en ions de la solution. Mais en ce qui concerne son apparition, dans le cas où la concentration en eau peut être considérée comme constante, seules les caractéristiques du solide interviennent. Ainsi deux préparations d'hémi-hydrate, suivant leurs états de cristallisation, peuvent effectivement différer par leur aptitude à donner des germes de manière hétérogène et donc par le nombre de germes qui seront créés de cette façon. Il est toutefois quasiment impossible d'arriver à une expression de la vitesse de germination.*

#### d) L'interprétation de RIDGE.

Sur la base d'observations au microscope du nombre de grains formés après la prise, RIDGE (51) explique nombre de cas d'accélération de l'hydratation par des modifications importantes de la capacité de germination du système. Estimant que la germination homogène est dans tous les cas négligeable, il attribue ces variations à la seule germination hétérogène (30) et donc au rôle du solide. De ce fait, il fait peu de cas de l'étude de la solution.

Pour un système nonensemencé artificiellement (48-62), les germes se forment spontanément, dès le contact du plâtre avec l'eau, en des sites énergétiquement favorables de la surface des grains d'hémi-hydrate. La quantité d'hydrate initial, formé ou ajouté, est pour lui le facteur principal de la réactivité, sur lequel est élaboré son modèle cinétique.

../...

Etudiant les importantes différences de réactivité présentées par diverses productions de plâtre à usage commercial (48), il conclut (30) :

"Considérée en général, la réactivité du Sulfate de Calcium vis à vis de l'eau dépend de sa solubilité (elle-même affectée par les tensions du réseau cristallin et la taille des particules), de sa surface spécifique, de la taille et de la forme des cristaux, du type et de la densité des germes de dihydrate. Il a été montré que le plus important facteur de variation de la réactivité est la densité et la nature de la population de germes d'ensemencement, bien que l'effet de surfaces spécifiques particulièrement élevées puisse être mis en évidence dans quelques cas."

Ainsi, selon RIDGE, les conditions de préparation du Sulfate de Calcium hémihydraté agissent sur sa réactivité. Parmi ces conditions, la pression de vapeur d'eau  $P_{H_2O}$  de déshydratation est un paramètre prépondérant (30).

TRIOILLIER a entrepris une étude systématique de son influence (63-64). Le produit préparé par une déshydratation sous très faible pression de vapeur d'eau présente une très forte réactivité vis à vis de l'eau liquide. Mélangé en de très faibles proportions (1%) à un plâtre cuit sous air ou sous pression de vapeur d'eau, il se révèle être un très puissant accélérateur solide, dans les conditions usuelles d'hydratation en pâte ( $E/S = 1$ ). C'est ce même produit qui peut être réhydraté par la vapeur d'eau (27). TRIOILLIER attribue les différences de réactivité observées en fonction de la pression de vapeur d'eau de déshydratation, à une plus ou moins grande aptitude des solides ainsi préparés, à donner, de par leurs défauts de structure, des germes de manière hétérogène. La corrélation établie avec les signaux de thermoluminescence (64) de ces produits, est interprétée comme une mise en évidence des sites potentiels de germination annoncés dans la théorie de RIDGE.

#### a) La conception de SCHILLER.

A l'opposé de RIDGE, estimant que ce dernier fait une trop large place aux seules variations de la germination hétérogène, indépendamment de la concentration de la solution, SCHILLER (65) insiste sur l'interdépendance qui, d'une manière générale, lie tous les facteurs de l'hydratation entre eux :

" Quand une variation de la cinétique d'hydratation est due, par exemple, au changement de solubilité de l'une ou l'autre des phases du Sulfate de Calcium, il est rarement pris en considération que dans le même temps la vitesse de dissolution en est certainement affectée ; et qui peut dire a priori

qu'un adjuvant qui apporte la modification de ces propriétés, ne change pas le nombre de germes ou tout aussi bien la géométrie de la face cristalline en croissance ? Tous ces facteurs modifient ensemble les caractéristiques de l'hydratation".

C'est pourquoi, tout en se situant dans la même conception générale de la théorie de la cristallisation, SCHILLER (65 à 70) puis TAPLIN (71 à 73) et récemment KARMAZSIN (9) proposent des modèles cinétiques plus élaborés. Si ces derniers peuvent être ramenés formellement aux équations de RIDGE, ils font intervenir des paramètres dont les variations englobent les modifications concomitantes d'un ensemble de facteurs physiques et morphologiques aussi vaste que possible.

C'est sur ce point de vue plus global que nous terminons notre étude bibliographique qui nous a orientés plus spécialement sur le rôle de la germination. Dans notre propre étude expérimentale de la réactivité du Sulfate de Calcium, et en particulier de l'influence des conditions de préparation, nous avons associé à l'étude du solide celle des phénomènes en solution, grâce à l'utilisation de la technique de conductimétrie.

## 2°) INFLUENCE DES CONDITIONS DE PREPARATION DE L'HEMIHYDRATE.

### 2 - 1. Influence de la pression de vapeur d'eau de déshydratation.

#### Etude de l'hydratation des préparations par Calorimétrie Isotherme.

La préparation de l'hémihydrate sous différentes pressions de vapeur d'eau entraîne une évolution de sa réactivité en calorimétrie isotherme, ainsi que l'a montré TRIOLLIER (1-64).

En élevant très progressivement la température, et en maintenant un vide secondaire dynamique, on peut déshydrater de petites quantités de Gypse (500 mg maximum) étalé en couche mince, sans que la pression de vapeur d'eau au moment de la déshydratation ne dépasse  $10^{-3}$  torrs dans le réacteur. Dans ces conditions extrêmes de déshydratation sous très faible pression de vapeur

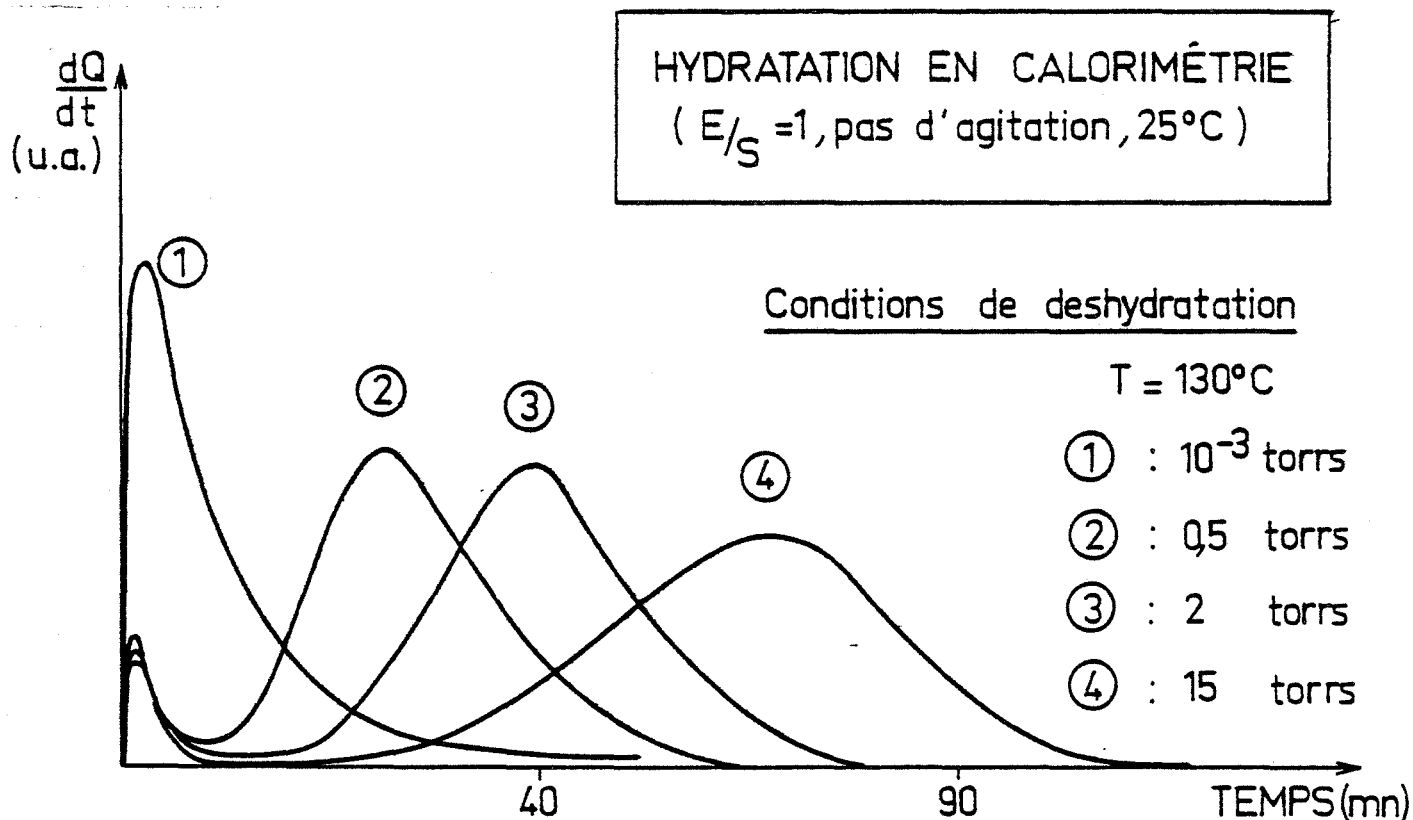


Figure 7 : INFLUENCE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU  
DE DESHYDRATATION.

d'eau, l'hémihydrate obtenu est tellement réactif qu'il ne donne plus qu'un seul pic d'hydratation en calorimétrie isotherme (*cf fig.7*). (Le gypse utilisé pour ces préparations est le produit de laboratoire "MERCK R.P.").

### Etude de l'hydratation des préparations par Conductimétrie Electrique.

Dans les essais de calorimétrie, une mesure usuelle de la réactivité de la préparation est donnée par la position du maximum de l'effet thermique principal. Le couplage des techniques de conductimétrie réalisé par KARMAZSIN et MURAT (9) a permis d'établir la simultanéité de l'effet exothermique et de la chute de concentration, sur des systèmes non agités, pour des rapports d'hydratation E/S de 0,5 à 20. Le maximum de l'effet thermique correspond au point d'inflexion de la courbe de conductivité.

Pour évaluer la réactivité des préparations dans les conditions d'hydratation de nos mesures de conductimétrie (système agité), nous nous basons, de la même façon, sur la position du point d'inflexion de la courbe de conductivité, au cours de la chute de la concentration.

Dans ces conditions d'hydratation (E/S=20, système agité, 25°C), comme dans les essais précédents de calorimétrie, on observe une diminution de la réactivité pour des pressions de vapeur d'eau de déshydratation croissantes (*cf. Figure 8*). Les écarts, en valeurs absolues, sont beaucoup plus faibles, mais vont dans le même sens.

Cette technique expérimentale de conductimétrie montre, de plus, que ces variations de réactivité sont associées à des changements de concentration. Comme dans le cas de la précipitation à partir de solutions sursaturées ne comportant pas de phase solide initiale (*cf Chapitre 1*), plus le degré de sursaturation atteint est élevé, plus la cinétique d'hydratation est rapide (*cf. Figure 8*).

Bien que les écarts de concentration mesurés soient assez faibles (10% au maximum), la reproductibilité de ces essais est telle que, pour des conditions opératoires identiques, nous n'avons jamais observé d'inversion dans l'ordre de ces courbes.

Il semble que l'amplitude de ces écarts va croissant quand on diminue le rapport d'hydratation (jusqu'à E/S = 5). Mais dans ces conditions proches de l'hydratation en pâte, du fait de la plus grande densité de particules solides, cette méthode d'évaluation de la concentration de la solution par la mesure de la conductivité électrique de la suspension dans son ensemble, tend à perdre de sa rigueur.

../..



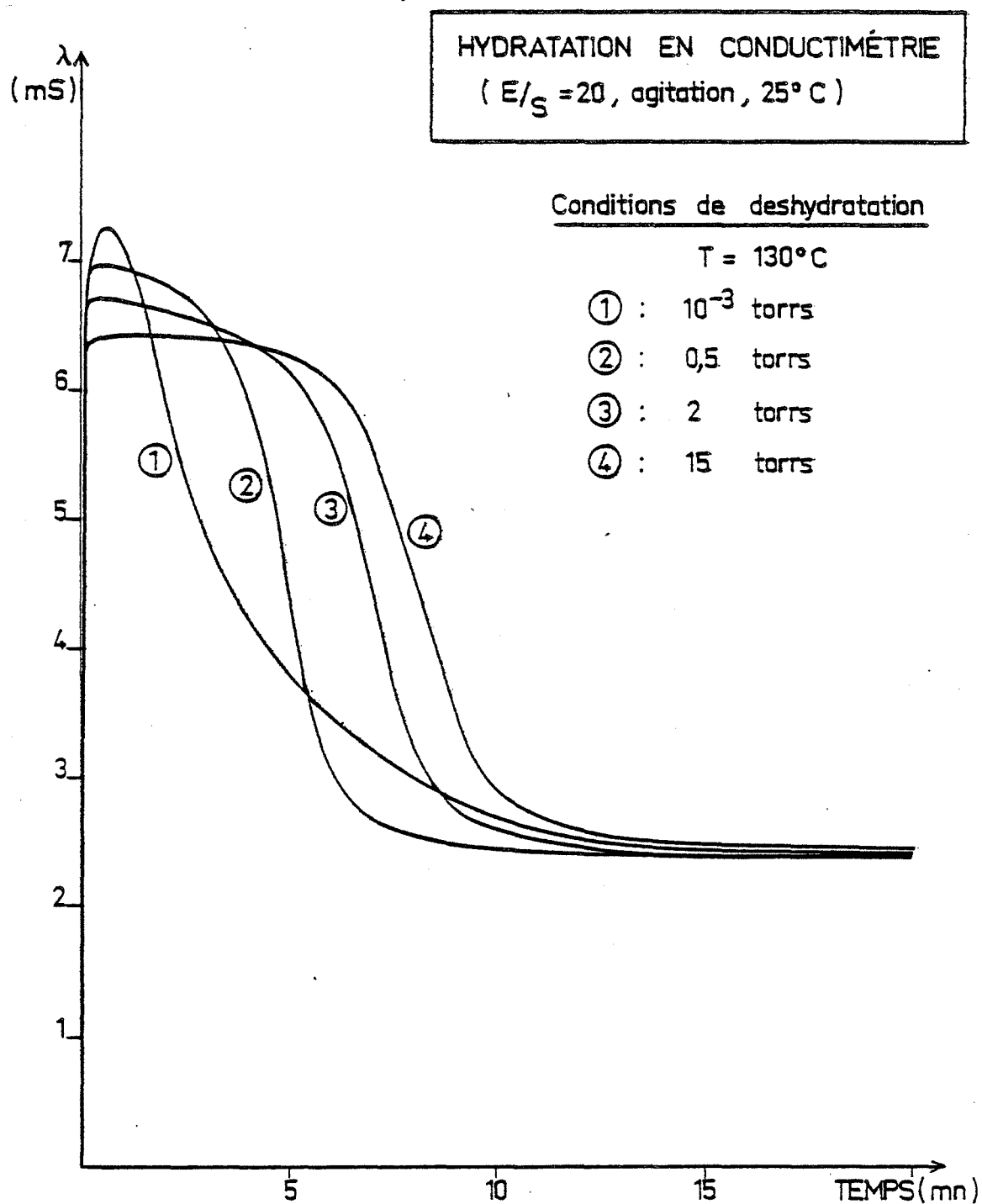


Figure 8 : INFLUENCE DE LA PRESSION DE VAPEUR  
D'EAU DE DESHYDRATATION

La vérification de cette observation serait de la plus haute importance par la confirmation qu'elle apporterait à la conception du mécanisme d'hydratation développée plus loin (*cf* paragraphe 7°). Dans ce but, il faudrait trouver une méthode expérimentale fiable de mesure de la concentration de la (seule) solution quand elle constitue avec le solide une pâte de faible rapport Eau/Solide.

## 2 - 2. Effet accélérateur de hémihydrate préparé sous faible pression de vapeur d'eau en mélange à du plâtre cuit sous air.

### - en calorimétrie isotherme. (E/S=1, système non agité)

Mélangé en de très faibles proportions (moins de 1% en poids) à un plâtre cuit sous air ou sous pression de vapeur d'eau, l'hémihydrate cuit sous vide est un très puissant accélérateur solide, dans les conditions usuelles d'hydratation de la calorimétrie isotherme (1-74).

### - en conductimétrie. (E/S=20, agitation).

Dans ces conditions d'hydratation, il faut atteindre un pourcentage de 25% pour obtenir une accélération. Mais en même temps apparaît un écart de sursaturation. Le profil de concentration obtenu est alors semblable à celui d'un produit préparé à une pression de vapeur d'eau intermédiaire (2 torrs) (*cf. Figure 9*).

Comment expliquer que cet effet d'accélération n'ait lieu ici que pour une valeur 25 fois plus grande de la proportion d'hémihydrate cuit sous vide, dans le mélange solide ?.

Dans les essais de calorimétrie, cet hémihydrate ajouté à 1% en poids de solide est dans un pourcentage égal vis à vis de l'eau puisque le rapport Eau/Solide vaut 1.

Dans les essais de conductimétrie où ce rapport d'hydratation est de E/S=20, l'hémihydrate cuit sous vide, accélérateur à partir de 25% en poids de solide, reste sensiblement dans le même pourcentage de 1% vis à vis de l'eau.

Il semble donc que ce soit la proportion vis à vis de l'eau qui importe, celle relative au poids total de solide n'ayant pas de signification. Si l'on admet que c'est l'écart de sursaturation qui provoque l'effet d'accélération, il faut en effet considérer, dans les différentes conditions d'hydratation, la proportion de l'accélérateur solide par rapport à la quantité de liquide.

A ce stade, faisons l'hypothèse que ce produit préparé sous très faible pression de vapeur d'eau, du fait de sa plus grande solubilité apparente

.../...

HYDRATATION EN CONDUCTIMÉTRIE  
( $E/S = 20$ , agitation,  $25^{\circ}\text{C}$ )

produit A : hémihydrate préparé sous air

produit B : hémihydrate préparé sous vide

Courbes en trait plein

mélanges avant toute hydratation

① : 100% produit A

② : 95% A + 5% B

③ : 75% A + 25% B

④ : 100% produit B

Courbe en pointillé

③' les 25% de B sont ajoutés après  
le début de l'hydratation des  
75% de A

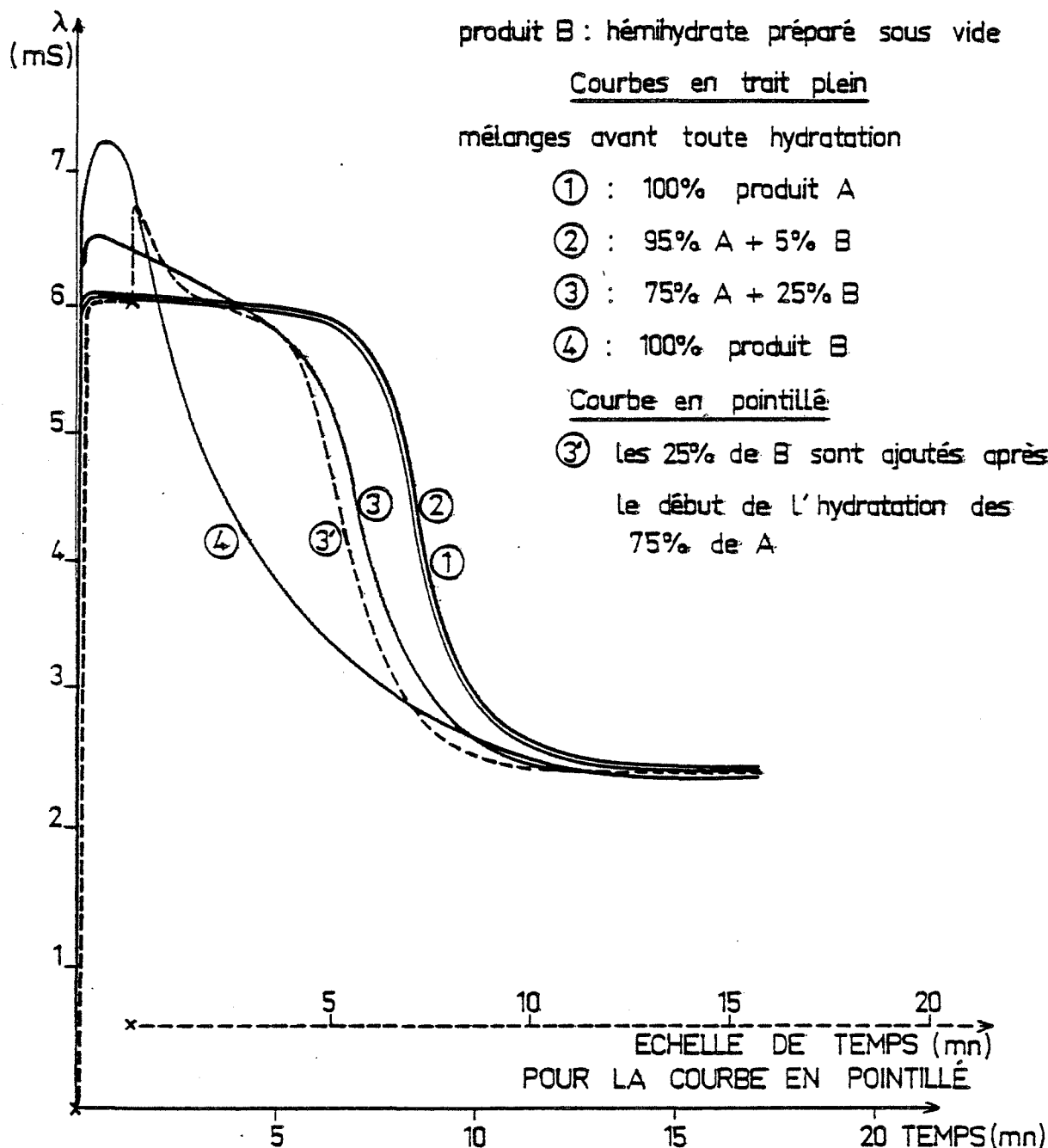


Figure 9 : EFFET ACCÉLÉRATEUR DE L'HÉMIHYDRATE PRÉPARÉ  
SOUS TRÈS FAIBLE PRESSION DE VAPEUR D'EAU

(cf figure 9) se dissout préférentiellement par rapport au produit cuit sous air. Alors ce seuil de 1% en poids vis à vis de l'eau, correspondant à une solubilité de 10g/l, est précisément le seuil d'existence à l'état solide, au dessous duquel une dissolution préférentielle peut le faire disparaître complètement.

Au dessus, nous pouvons être certains de sa présence dans le système en tant que solide : elle se traduit par une accélération de l'hydratation associée à une augmentation du degré de sursaturation atteint. L'effet d'accélération est donc lié, lui aussi, à des modifications de la concentration de la solution.

Remarquons encore que, si les 25% de la préparation sous vide sont rajoutés après l'établissement du palier de sursaturation relatif à l'hémi-hydrate préparé en présence de vapeur d'eau seule, on obtient un second profil intermédiaire plus proche de celui relatif à la seule préparation sous vide (Courbe en pointillé-Figure 9). Ce point sera repris et développé plus loin au paragraphe 5°.

#### PREMIERS RESULTATS.

Les variations de réactivité en fonction de la pression de vapeur d'eau de préparation, et l'effet d'accélération provoqué par l'addition du produit préparé sous très faible pression, sont associés à des changements de la concentration de la solution, non négligeables (quoique relativement faibles 10%) dans les conditions d'hydratation (E/S=20) où ils peuvent être mesurés facilement.

Il n'est plus possible alors d'attribuer ces différences de réactivité à la seule influence de la germination hétérogène ; elles pourraient être dues, tout aussi bien, à des variations de la germination homogène, ou, de la même façon, à des variations de la vitesse de cristallisation.

Les différences de solubilité apparente que nous observons en fonction des conditions de préparation, montrent ainsi que le problème de la réactivité ne doit pas être envisagé uniquement en termes de germination. (cf. paragraphe 1°).

Quoi qu'il en soit, il reste à déterminer les caractéristiques de ces préparations dont les variations peuvent rendre compte des différences de solubilité que nous venons d'observer. Dans ce but, nous allons,

.../...

maintenant, étudier ces produits en tant que solides.

## 2 - 3. Caractérisation de ces préparations en tant que solides.

### Etude des préparations par Radiocristallographie.

Nos clichés de poudre sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D 500 de conception récente, couplé à un ordinateur SIEMENS PDP 8 A qui assure à la fois l'avance automatique du goniomètre vertical et un éventuel traitement des données de comptage mises en mémoire. Avec cet appareil, l'échantillon à analyser est en position horizontale. Ici, les prises d'essai, à l'état de poudres, sont étalées à sec et leur surface aplanie dans des porte-échantillons creux. Des travaux antérieurs ont été réalisés au laboratoire sur une autre installation de diffraction X CGR THETA 60 à goniomètre horizontal. Pour maintenir en position verticale l'échantillon, il était alors nécessaire de le comprimer sous forme de pastille, ce qui pouvait provoquer de fortes orientations préférentielles des cristaux.

Les diffractogrammes des produits préparés sous différentes pressions de vapeur d'eau, correspondent tous au cliché standard de l'hémihydrate et rien n'indique la présence d'une autre phase.

Il n'y a pas de différences significatives entre les préparations sous des pressions supérieures ou égales à 0,1 torr.

Des variations dans l'intensité relative de certains pics peuvent être observées pour une même pression de déshydratation et semblent plutôt tenir à d'autres modifications des conditions de cuisson.

Par contre, le produit préparé sous vide poussé dans les conditions extrêmes que nous avons signalées (la pression de vapeur d'eau ne dépasse pas  $10^{-3}$  torrs au cours de la déshydratation) donne un cliché de diffraction X dont tous les pics sont trois fois moins intenses et la plupart fortement élargis. Par ordre décroissant d'élargissement, la plus affectée est la raie 110 (suivant l'indexation de GUILHOT (76)), plus faiblement les raies 212, 102, 211, 200 ; par contre la raie 100 bien qu'affaiblie n'est pas élargie (cf. Figure 10).

Le terme d'"amorphisation" est couramment utilisé pour décrire l'état d'une préparation d'un composé donné, présentant un élargissement de ses raies de diffraction X, associé à une diminution de leur intensité par rapport au diffractogramme standard du corps considéré. Ce phénomène traduit à la fois une certaine réduction de la taille des particules et l'existence de nombreux défauts de structure. L'analyse des largeurs de pics permet quelquefois de

../...

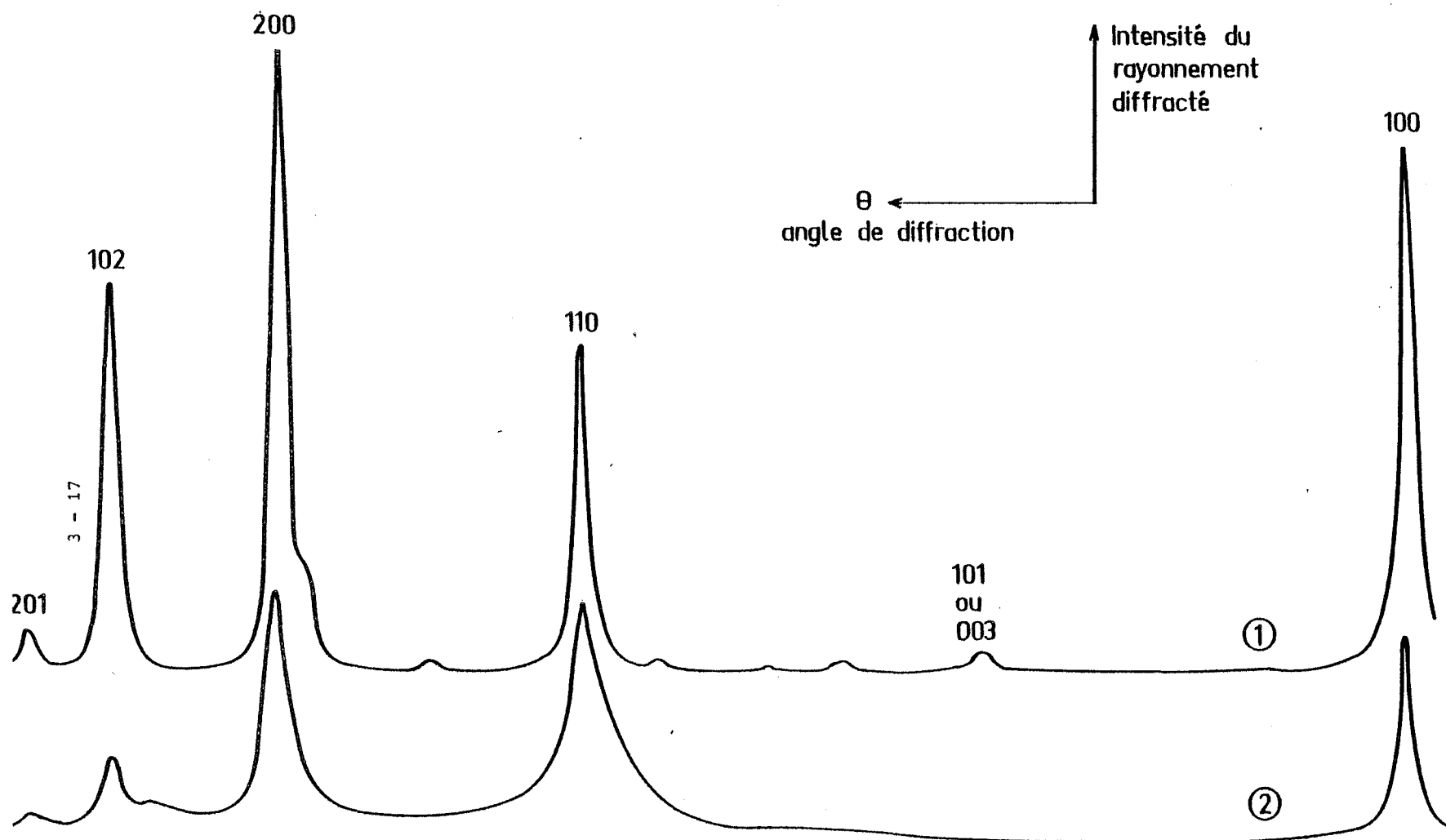


Figure 10 :  $\left\{ \begin{array}{l} \text{-- Diffractogramme ① -- hemihydrate préparé sous une pression de vapeur d'eau supérieure à } 0,1 \text{ torr} \\ \text{-- Diffractogramme ② -- hemihydrate préparé sous une pression de vapeur d'eau de } 10^{-3} \text{ torr} \end{array} \right.$

séparer ces deux facteurs (75), quand l'élargissement  $\epsilon$  de ces raies en fonction de leur angle  $\theta$  de diffraction donne lieu à une relation du type

$$\epsilon \cdot \frac{\cos\theta}{\lambda} = a \cdot \frac{\sin\theta}{\lambda} + b \quad (\lambda \text{ est la longueur d'onde du rayonnement.})$$

Dans le cas d'"amorphisation" de la préparation d'hémihydrate sous très faible pression de vapeur d'eau, il n'a pas été possible d'obtenir une corrélation à caractère linéaire entre ces grandeurs.

#### Etude des préparations par microscopie électronique à balayage.

Les états de surface, la morphologie des différentes préparations sont examinés au moyen d'un appareil "CAMECA MEB 07" (cf. planche 3-47 ).

Le produit préparé sous vide présente un grand nombre de crevasses longitudinales, parallèles entre elles et à une même direction cristallographique.

Les grains du produit préparé sous 2 torrs laissent encore apparaître de telles lignes de fracture.

Avec un produit préparé sous air, il y a changement d'aspect, l'éclatement des grains au cours de la déshydratation se faisant ici dans toutes les directions cristallographiques.

Ces différents aspects sont observés quelle que soit la taille des grains considérés dans chacune des prises d'essai.

#### Etude de la surface spécifique des préparations.

Elles ont été déterminées par la méthode B.E.T. à l'aide d'un appareil automatique MICROMERITIC 2100 D. Etant calculée à partir de la pente d'une droite d'adsorption, la caractéristique mesurée a uniquement une signification géométrique. L'azote et le Krypton ont été successivement employés en tant que gaz adsorbés et ont donné des résultats concordants. La reproductibilité peut être évaluée à  $\pm 10\%$ . Une précaution essentielle au niveau de ces mesures concerne le dégazage préalable des prises d'essai. Il est préférable de le prolonger 24 ou 48 h plutôt que de vouloir l'accélérer en réchauffant les échantillons. En effet, un recuit peut provoquer un vieillissement accéléré et une modification de ces préparations. Il est connu, par exemple, que les surfaces catalytiques perdent plus ou moins leur activité par chauffage. Celui-ci a pour effet de faire disparaître les centres actifs, et de diminuer la surface du catalyseur dans le même temps (60).

../...

Une fois ces précautions respectées, nos mesures ont montré que la surface spécifique de ces produits varie régulièrement suivant les conditions de pression dans lesquelles ils ont été préparés.

PH <sub>2</sub> O de déshydratation T= 130°C	10 <sup>-3</sup> torr	0,5 torr	2 torrs	15 torrs
Surface spécifique B.E.T.	15 m <sup>2</sup> /g	10 m <sup>2</sup> /g	7 m <sup>2</sup> /g	4 m <sup>2</sup> /g

Conclusion après le paragraphe 2-3.

La microscopie électronique à balayage montre que le produit préparé sous très faible pression de vapeur d'eau est très fragmenté. Son "amorphisation" vis à vis de la diffraction des rayons X indique elle aussi, outre une éventuelle désorganisation cristalline, une réduction de la taille de ses cristallites. Toutes ces observations vont dans le sens des mesures d'adsorption de gaz qui attribuent à ce produit une plus grande surface spécifique par rapport à une préparation sous air ou sous une pression de vapeur d'eau de quelques torrs. Ce dernier paramètre est le seul qui soit mesurable.

*Les différences de solubilité apparente et de réactivité que nous avons observées en fonction de la pression de vapeur d'eau de déshydratation, sont donc associées à des variations de la surface spécifique et de paramètres non mesurables (taille des cristallites, défauts de structure, ...) qui peuvent éventuellement accompagner les variations de surface des produits ainsi préparés.*

Si cette conclusion est exacte, nous devons provoquer des variations similaires de la solubilité apparente de l'hémihydrate, et de sa réactivité, en le broyant.



### 3°) INFLUENCE DU BROUAGE DE L'HEMIHYDRATE.

Le broyage, au moyen d'un vibrobroyeur AUREC, d'un hémihydrate cuit sous air, fait passer, au bout d'une minute, sa surface spécifique de 4 à 8 m<sup>2</sup>/g. Le diagramme de diffraction X de produit broyé ne révèle aucun affaiblissement ni élargissement de pics par rapport à l'hémihydrate de départ.

En calorimétrie, on vérifie aussi que cet hémihydrate broyé, ajouté en de faibles proportions au produit non broyé, a le même effet d'accélération qu'une préparation sous très faible pression de vapeur d'eau (cf figure 11).

Son hydratation suivie en conductimétrie présente les mêmes caractéristiques (accélération et écart de sursaturation) que celle d'un produit préparé sous vide et nous apporte la confirmation attendue (cf. figure 12).

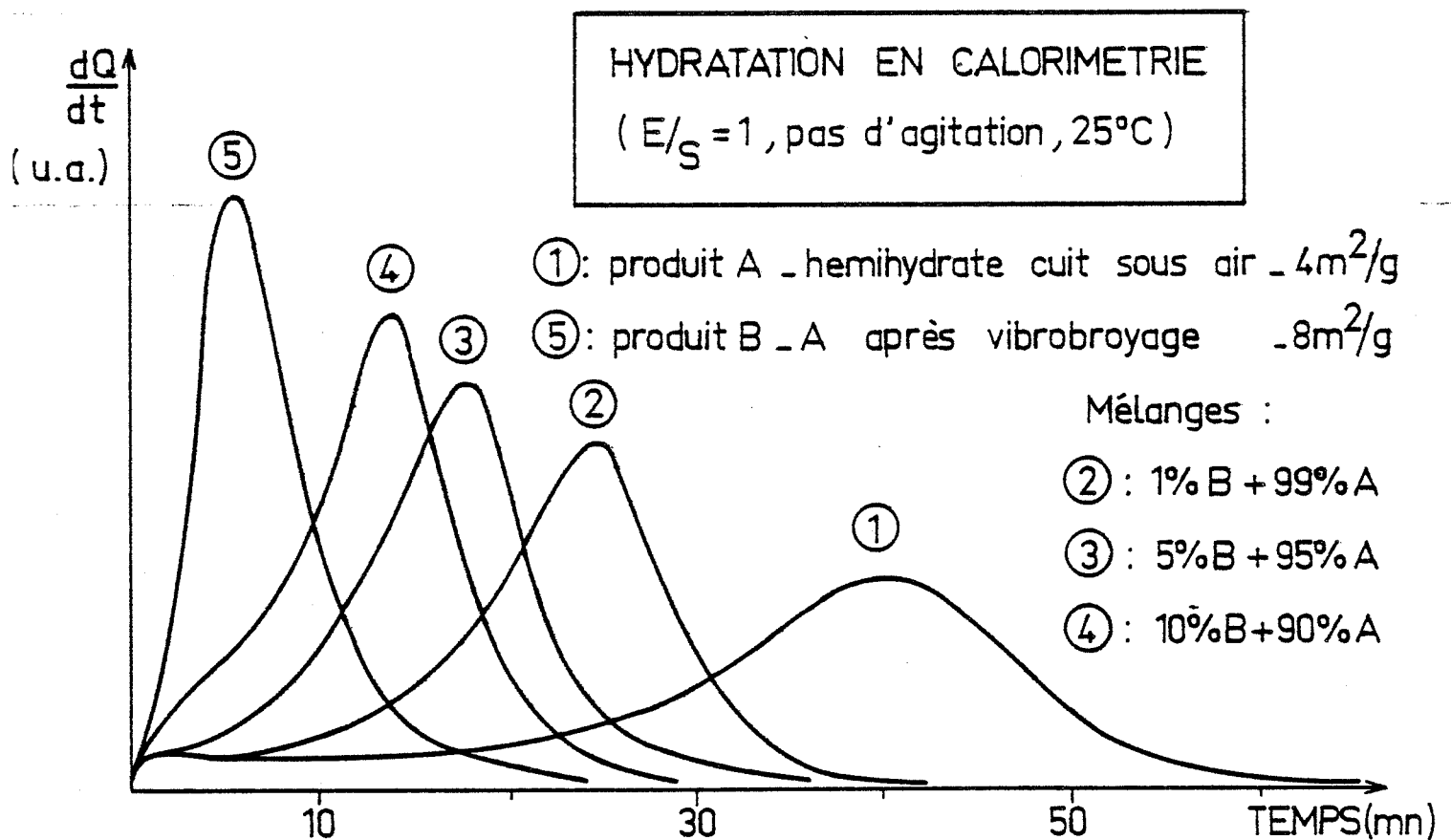


Figure 11 : ACCÉLÉRATION PAR L'HEMIHYDRATE BROUÉ

## HYDRATATION EN CONDUCTIMÉTRIE

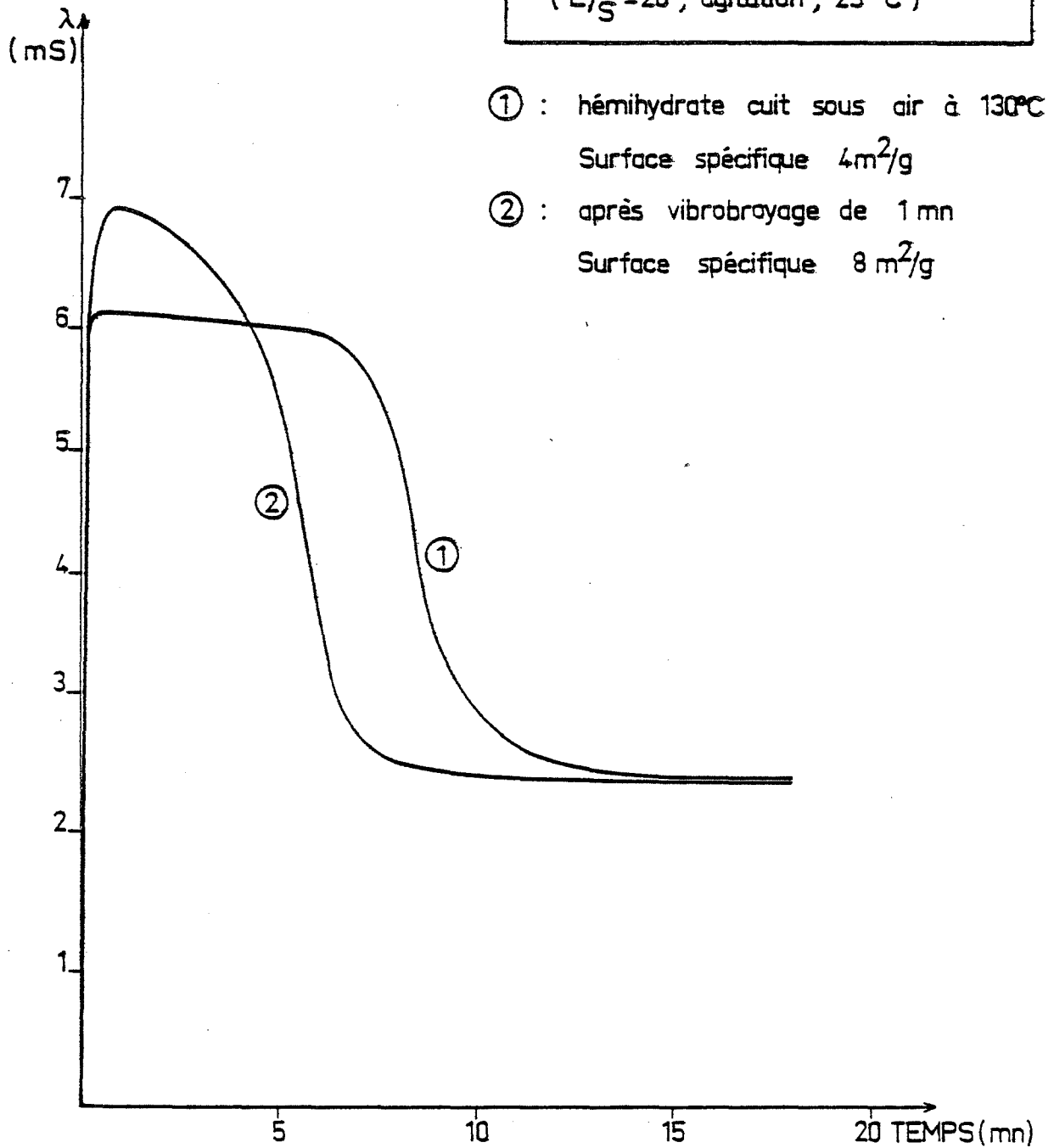
(  $E/S = 20$  , agitation ,  $25^{\circ}\text{C}$  )

Figure 12 : INFLUENCE DU BROUAGE DE L' HÉMIHYDRATE

*{ Hémihydrate préparé sous très faible pression de vapeur d'eau et  
 { hémihydrate broyé ont donc les mêmes effets d'accélération associés  
 { à des écarts de sursaturation similaires.*

### Intérêt industriel de ce type d'accélérateur.

Le premier avantage de ce type d'accélérateur est qu'il agit à de très faibles proportions.

L'intérêt majeur, mis en évidence avec l'hémihydrate préparé sous vide (1-74), est qu'à la différence des autres accélérateurs (Gypse, sels en solution, ...), il procure en même temps un accroissement des résistances mécaniques. Ce fait bénéfique peut trouver une explication dans l'écart de sursaturation associé que nous avons mis en évidence. Compte-tenu de la sensibilité des phénomènes de germination à une petite variation de ce paramètre, on peut penser que dans ce type d'accélération, les centres de croissance sont plus nombreux et l'enchevêtrement des cristaux qui en résulte plus important. En toute logique, on peut prévoir (et cela pourra être facilement vérifié) que la sursaturation provoquée par l'addition d'hémihydrate broyé produira un effet similaire d'accroissement des résistances mécaniques.

Pour obtenir ce type d'accélérateur solide dans l'industrie, on trouvera certainement plus simple de mettre en oeuvre des moyens de broyage efficaces (portant sur un faible pourcentage des quantités d'hémihydrate produit), plutôt que de réaliser des déshydratations sous vide poussé.

Il faut noter encore qu'un hémihydrate obtenu par déshydratation sous air d'un Gypse broyé à  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  (1 mn au vibrobroyeur "AUREC") présente lui aussi un écart de sursaturation avec un hémihydrate préparé dans les mêmes conditions à partir du même Gypse de départ non broyé ( $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Il paraît probable qu'une même déshydratation sous air conserve dans un rapport voisin les surfaces spécifiques des produits de départ et d'arrivée. Le même effet accélérateur (avec accroissements similaires de la sursaturation et des résistances mécaniques) doit donc pouvoir être obtenu par des ajouts d'hémihydrate préparé à partir d'un Gypse efficacement broyé au préalable.

### L'interprétation de RIDGE.

Tout ceci est confirmé indirectement par RIDGE (51) lorsqu'il étudie l'influence du temps de broyage de l'hémihydrate sur sa réactivité. Pour un hémihydrate broyé manuellement durant 30 mn dans un mortier, il trouve une augmentation de 3% de la concentration de la solution. L'observation au micros-

.../...

cope après la prise montre que ce traitement a aussi fortement accru le nombre de centres de croissance du Gypse. RIDGE admet que, "dans ce cas, l'accélération est due en partie à un accroissement de la vitesse de dissolution en rapport avec l'accroissement de surface spécifique et la réduction de la taille des particules". Ayant exclu a priori la possibilité de la germination homogène, il n'envisage pas d'attribuer aussi l'augmentation du nombre de germes qu'il observe aux écarts de concentration qu'il détecte pourtant par ailleurs. Il y voit par contre l'influence des défauts de structure résultant du broyage de l'hémihydrate.

Certes l'action mécanique du broyage ne provoque pas seulement une augmentation de la surface du solide; il est certain qu'elle crée en même temps des défauts de cristallisation. En ce qui concerne la solubilité apparente, il paraît toutefois difficile de dissocier l'action de chacun de ces facteurs, si non en comparant de ce point de vue des produits ayant des surfaces spécifiques égales. Ceci pourrait être étudié de deux façons :

- Si le vieillissement d'un hémihydrate broyé correspond à un réarrangement cristallin sans variation de la surface spécifique, son étude pourrait permettre de déterminer l'influence des (seuls) défauts produits par le broyage sur la solubilité apparente de l'hémihydrate.

- On peut aussi penser à comparer la solubilité apparente de préparation d'hémihydrate (ayant des surfaces spécifiques égales), dont les défauts auraient diverses origines suivant différents modes de broyage utilisés, ou encore suivant qu'ils ont été obtenus par une déshydratation sous faible pression de vapeur d'eau.

Pour notre part, nous avons commencé par montrer que les variations de réactivité de l'hémihydrate en fonction du broyage étaient associées à des écarts de la solubilité apparente des produits ainsi obtenus. Nous retrouvons ainsi une observation de RIDGE (30) (citée in extenso au paragraphe 1°) qui signale l'effet de surfaces spécifiques particulièrement élevées sur la réactivité. Il faut ajouter à cela que les variations de ce facteur sont très probablement accompagnées de la formation de défauts de structure qui peuvent aussi avoir un certain rôle dans les phénomènes observés.

Après avoir montré l'intérêt de ces questions pour l'industrie du plâtre, et afin d'aller plus loin dans la compréhension de ces phénomènes, nous avons poursuivi l'étude de l'effet du broyage, à propos de la dissolution du Gypse.

#### 4°) - INFLUENCE DU BROYAGE SUR LA DISSOLUTION DU GYPSE.

##### 4.1. Expression de la vitesse de dissolution.

Dans le cas de la dissolution des cristaux, il est généralement (60-52-77) admis que le phénomène limitant n'est pas la réaction d'interface mais le transport des produits de la réaction hors de la zone réactionnelle à travers une couche limite de diffusion. Comme nous le verrons à la fin de ce paragraphe, certains composés dont la dissolution est particulièrement lente, font exception à cette règle. Les coefficients de diffusion en phase liquide étant 10 000 fois plus faibles que ceux en phase gazeuse (ces derniers étant de l'ordre de  $0,1 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ), on comprend que la plupart des réactions Solide-Liquide soient régies par des régimes de diffusion. Ainsi le coefficient de diffusion  $D$  du Sulfate de Calcium dans l'eau est estimé à  $0,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  (78).

Bien entendu, si l'on agite le liquide dans lequel le corps solide doit se dissoudre, on favorise la diffusion des molécules dissoutes et, par suite, le phénomène de dissolution. Cependant, comme une mince couche de liquide, de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-3} \text{ cm}$  d'épaisseur, adhère fortement à la surface du solide, la loi de diffusion demeure encore déterminante même si l'agitation est énergique.

La vitesse est donc limitée par le flux de matière qui traverse ce film de diffusion (cf. Figure 13). Calculons le transfert de matière à travers cette couche limite (89) (voir aussi (60)-(77) et (81) à (88)).

Pour un mélange binaire A-B, la loi de Fick a pour expression générale (89) en termes de flux molaire dans la direction  $z$  par unité de surface et de temps.

$$N_{Az} = C_T D_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial z} + x_A \cdot (N_{Az} + N_{Bz})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{flux de A évalué} \\ \text{par rapport à des} \\ \text{axes fixes} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{flux résul} \\ \text{tant de la} \\ \text{diffusion} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{flux résultant de} \\ \text{l'agitation de} \\ \text{l'ensemble du milieu} \end{array} \right\}$$

Le corps B représente ici l'eau et A les molécules de soluté.

$D = D_{AB}$  est le coefficient de diffusion du sel dissous vis à vis de l'eau. On considère implicitement à ce stade que la dissociation ionique du sel au cours de la dissolution ne modifie pas le phénomène. D'autre part, si la fraction molaire  $x_A$  reste faible,  $D_{AB}$  peut être considéré comme constant.

.. /....

Le flux  $N = N_{Az}$  est unidirectionnel  $\frac{\partial}{\partial z} = \frac{d}{dz}$ . Par ailleurs, le film de diffusion étant considéré comme immobile, on écrit la diffusion de A à travers un film stagnant d'eau  $N_{Bz} = 0$ .

a) Si le sel A est peu soluble, sa fraction molaire  $x_A = C/C_T$  ( $C_T$  concentration molaire totale de la solution) est négligeable devant 1 et en première approximation, il vient  $N = -D \cdot \frac{dc}{dz}$ .

En régime établi, il n'y a pas d'accumulation de matière dans le film, d'où  $\frac{dN}{dz} = 0$ . Il en résulte que la variation de la concentration  $c$  en soluté est linéaire dans le film -  $\frac{dc}{dz} = \frac{C_1^* - C_2}{z_1 - z_2} = \frac{C_1^* - C_2}{\delta}$

$\delta$  représente l'épaisseur de la couche de diffusion. Elle dépend de la concentration  $C_2$  au sein de la solution et de l'agitation de celle-ci.

Il vient

$$N = D \frac{C_1^* - C_2}{\delta}$$

$C_1^*$  est la concentration à l'interface Liquide-Solide.

L'hypothèse  $x_A = 0$  qui conduit à un profil de concentration linéaire est valable dans le cas de sels peu solubles comme le Gypse. Envisageons toutefois le cas général.

b) Cas général  $x_A \neq 0$ .

L'intégration est encore possible et donne pour expression de la fraction molaire  $x_A$  en fonction de la distance  $z$  dans le film

$$\frac{1-x_A}{1-x_{A1}^*} = \left( \frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}^*} \right)^{\frac{z-z_1}{\delta}}$$

Le profil de concentration correspondant (courbe en trait plein-figure 13) n'est plus linéaire comme précédemment quand  $x_A \approx 0$ . L'expression du flux molaire  $N$  par unité de surface et de temps est alors :

$$N = \frac{D}{\langle 1-x_A \rangle_{\ln}} \cdot \frac{C_1^* - C_2}{\delta}$$

où  $\langle 1-x_A \rangle_{\ln}$  représente la moyenne logarithmique sur la longueur du film de  $x_B = 1-x_A$   $\langle 1-x_A \rangle_{\ln} = (x_{A1}^* - x_{A2}) / \ln \left( \frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}^*} \right)$

.../...

On retrouve à un facteur correctif près sur la valeur réelle de  $D$ , l'expression du flux dans le cas d'un profil de concentration linéaire.

On peut encore s'affranchir de l'hypothèse d'un interface Liquide/Solide plan et étendre ce type de résultat au cas des particules sphériques. En régime établi, la condition du flux de matière stationnaire, s'exprime ici par

$$\frac{d}{dr}(4\pi r^2 N_{Ar}) = 0$$

dans des coordonnées sphériques. L'intégration (avec  $z=r$ ) donne

$$4\pi z_1^2 N = 4\pi z_1 z_2 \frac{D}{\langle 1-x_A \rangle \bar{L}_n} \cdot \frac{C_1^* - C_2}{\delta}$$

expression similaire à celle obtenue dans le cas d'un film plan (voir aussi (77) (82)-(87)).

Pour  $\langle 1-x_A \rangle \bar{L}_n = 1$ , on retrouve là encore l'expression du flux dans l'hypothèse d'un profil de concentration linéaire (où encore  $x_A \approx 0$ ) (en pointillé-figure 13).

Dans le cas général, le flux garde donc une expression analogue

$$N = D \frac{C_1^* - C_2}{\delta}$$

mais le coefficient de diffusion est modifié par l'application d'un facteur correctif.

Si  $V$  est le volume de liquide,  $S$  la surface qui se dissout, la variation de la concentration  $C_2$  de la solution est donnée par :

$$\boxed{\frac{dC_2}{dt} = \frac{S D}{V \delta} \cdot (C_1^* - C_2)}$$

$\alpha$  - La réaction d'interface est très rapide par rapport à la vitesse du transfert.

On confond la concentration de saturation  $C_E$  avec la concentration à l'interface  $C_1^*$ , qui en toute rigueur, ne saurait être considérée comme une valeur d'équilibre. La vitesse de dissolution suit alors une loi du premier ordre par rapport à la sous-saturation relative  $C_2/C_E$ . Par intégration, on obtient la loi trouvée par NERNST (80)

$$\bar{L}_n \frac{C_E - C_2}{C_E} = - \frac{DS}{V\delta} \cdot t$$

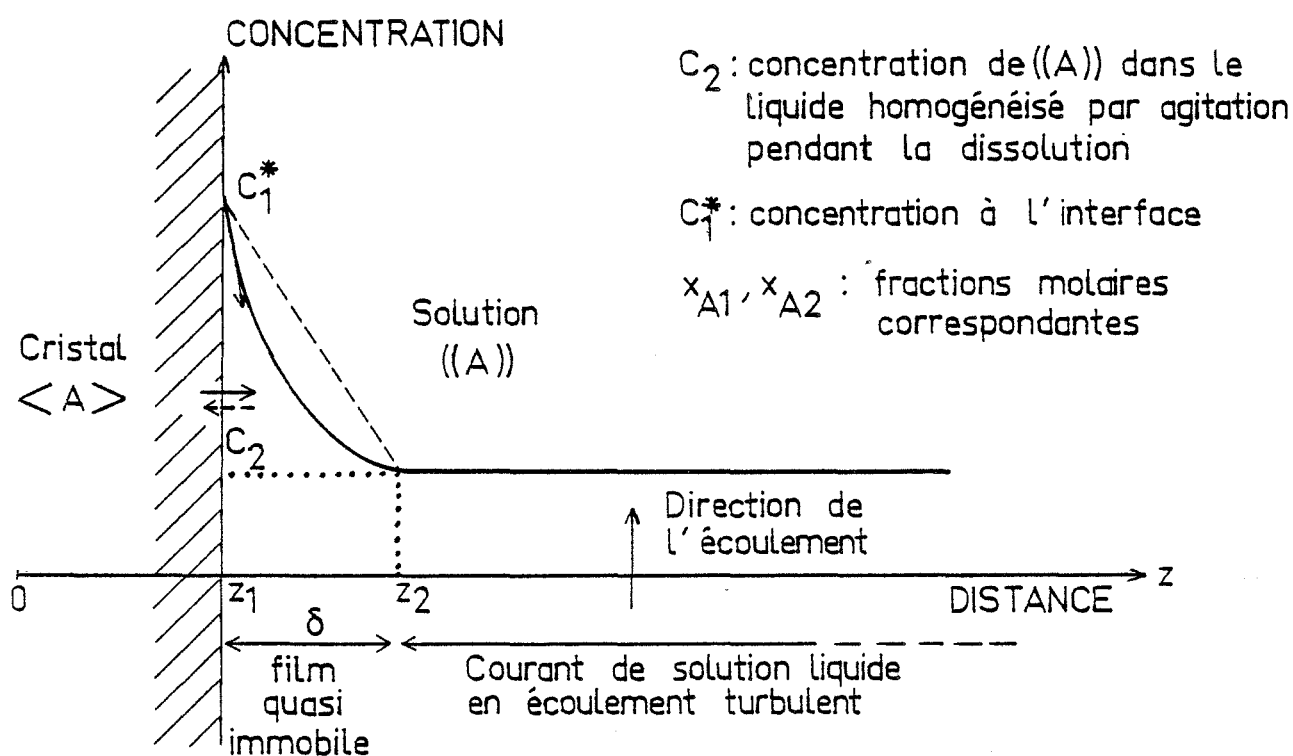


Figure 13: SCHEMA DE LA DISSOLUTION D'UN CRISTAL



La vérification expérimentale de cette loi du premier ordre, ainsi que l'influence de la vitesse d'agitation, permettent d'affirmer que la dissolution des cristaux ioniques en général (60-52-77) et du Gypse en particulier (78-79) est bien contrôlée par un tel régime de diffusion.

β) La vitesse de la réaction d'interface ne peut plus être considérée comme très rapide.

Un certain nombre d'exceptions à la règle précédente sont connues (79): "La dissolution du Sulfate de Calcium dihydraté est considérablement plus rapide que celle des sulfates de barium, de strontium et de plomb. Pour ces derniers, le mécanisme suit une équation dans laquelle la vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la sous-saturation  $(C_2 - C_E)^2$  et est indépendante de la vitesse d'agitation, indiquant que l'étape limitante est la réaction d'interface. Il est intéressant de noter que la dissolution de l'anhydrite dans une gamme de température s'étendant de 25° à 113°C, suit une équation quadratique similaire à celle de ces sulfates de métaux bivalents. La dissolution de l'anhydrite est en outre considérablement plus lente que celle du dihydrate suivie dans les mêmes conditions expérimentales".

## 4.2. Etude expérimentale.

### a) Dissolution du Gypse non broyé

Le produit de départ utilisé est un Gypse de laboratoire MERCK Rigoureusement Pur, dont la granulométrie est inférieure à 100 $\mu$ . Le diffractogramme de rayons X de ce produit est en tout point conforme au cliché standard du Gypse.

La solubilité du Gypse étant de 2,4 g/l, jusqu'à des rapports initiaux Eau/Solide de 400, on est certain que la phase solide ne disparaît pas complètement au cours de la dissolution. En enregistrant la conductibilité électrique de la solution, on suit la dissolution de ce solide et sa mise en équilibre avec celle-ci. En moins de 1 mn, le palier de solubilité de ce corps (concentration  $C_E$ ), correspondant à un équilibre stable, est atteint par valeurs inférieures. D'après (78-79), la dissolution du Gypse suit la loi de NERSNT et est donc gouvernée par un régime de diffusion.

### b) Dissolution du Gypse broyé.

Le broyage de ce Gypse au moyen d'un vibrobroyeur AUREC, fait passer au bout d'une minute, sa surface spécifique de 0,5 à 8m<sup>2</sup>/g. Le produit ainsi broyé ne présente aucune amorphisation vis à vis de la diffraction des rayons X (ni affaiblissement ni élargissement de pics par rapport au Gypse de départ).

Au cours de la dissolution de ce Gypse broyé, la concentration de la solution dépasse dès le début le palier de solubilité ( $C_E$ ) du Gypse non broyé pour le rejoindre après un temps d'environ 2 heures. L'écart de conductivité mesuré représente 5% de la valeur à l'équilibre ( $C_E$ ).

Si après plusieurs minutes de dissolution, on interrompt l'agitation et laisse décanter le solide, la variation de la valeur mesurée reste inférieure à 2% de l'écart entre les deux courbes (avec un rapport Eau/Solide de 50). Cet écart est donc bien significatif et ne peut être attribué à la différence de taille des particules du Gypse broyé et non broyé.

A la différence de ce qui est observé avec le produit non broyé, la solution relative au Gypse broyé reste trouble après une décantation prolongée. Tout au long de celle-ci, on continue à mesurer un écart de la solubilité apparente de ce produit broyé à la valeur d'équilibre  $C_E$ .

#### c) Dissolution de mélanges de Gypse broyé et non broyé.

Le mélange de 20% de produit broyé à 80% du même Gypse non broyé donne une courbe de concentration intermédiaire par rapport à celles de ces produits pris séparément (cf. Figure 14). Si ces 20% sont rajoutés une fois que le palier de solubilité relatif au produit non broyé s'est établi, on obtient une deuxième courbe intermédiaire plus haute que la précédente.

Ainsi pour des mélanges en proportions égales de ces deux produits, réalisés de deux manières distinctes, on obtient des solubilités apparentes différentes.

### 4.3. Interprétation.

Cette dernière observation montre qu'il n'est pas possible de considérer un point de ces courbes de solubilité apparente comme un état final auquel on aboutit quel que soit l'état initial. C'est dire qu'il ne s'agit pas d'états d'équilibre. Par contre, le palier de solubilité relatif au Gypse non broyé auquel on aboutit inexorablement au bout d'un temps suffisamment long est bien un palier d'équilibre stable.

C'est dire que le Gypse broyé est un produit hors d'équilibre vis à vis de la solution. La lente diminution de sa solubilité apparente au cours du temps pour rejoindre celle du Gypse non broyé correspond à la transformation

../..



# ESSAIS DE CONDUCTIMÉTRIE

(  $E/S = 50$  , agitation ,  $25^{\circ}\text{C}$  )

produit A : Gypse "MERCK " non broyé  $0,5\text{m}^2/\text{g}$

produit B : A "vibrobroyé" 1 mn  $8\text{m}^2/\text{g}$

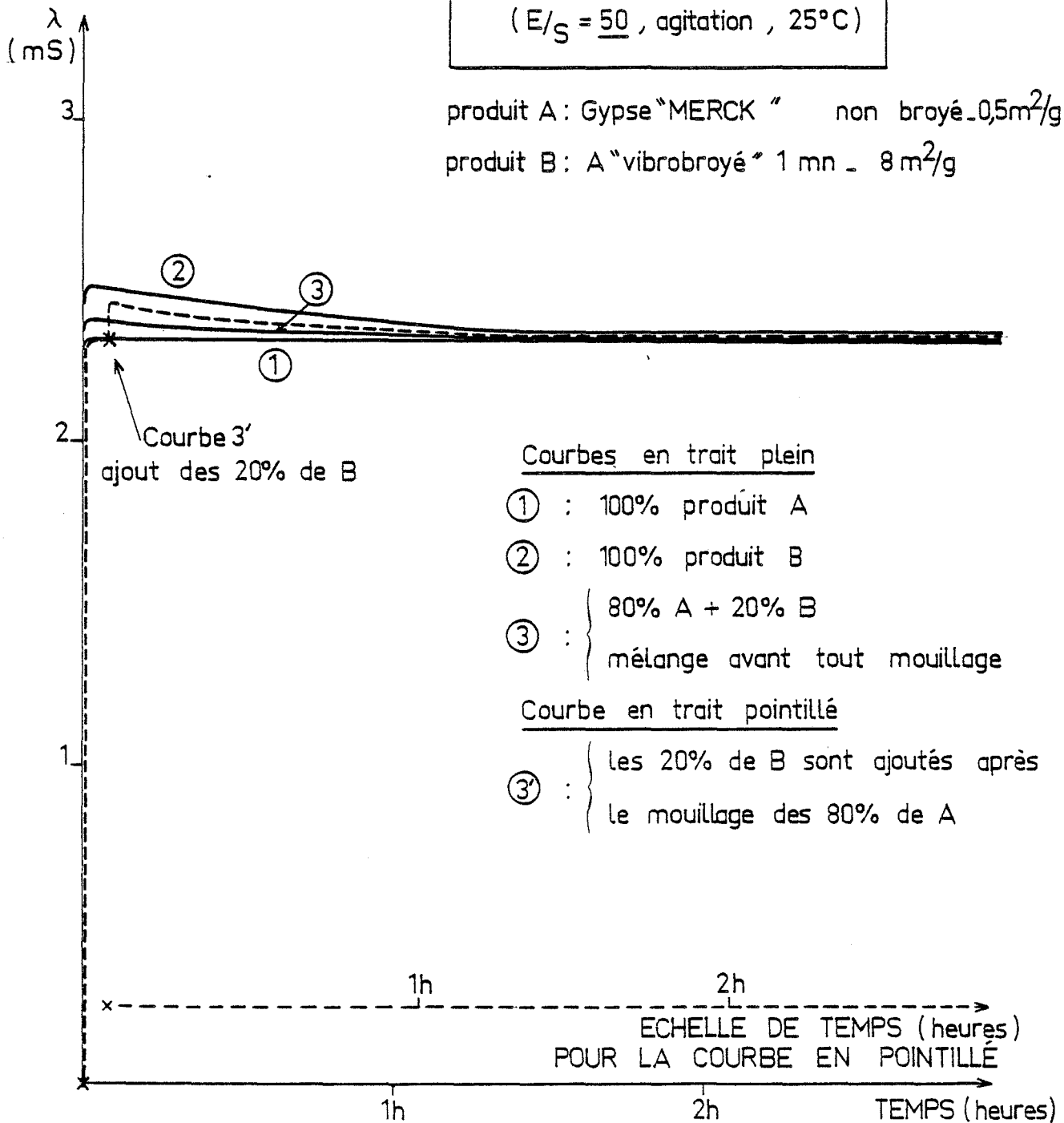
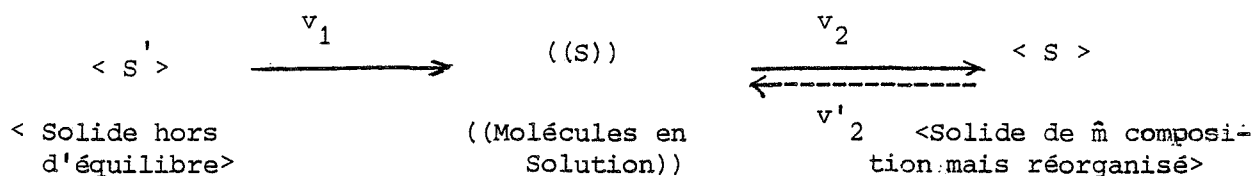


Figure 14 : DISSOLUTION DU GYPSE

et à la mise en équilibre de ce solide.

La concentration de la solution accompagne cette réorganisation dont on peut penser qu'elle se produit par une recristallisation à partir des ions de la solution suivant :



La valeur d'équilibre  $C_E$  correspond à l'égalité de vitesse  $|v_2| = |v'_2|$  entre la dissolution et la recristallisation du Gypse non broyé. Pour expliquer que la solubilité apparente du Gypse broyé dépasse cette valeur, il faut admettre que la concentration à l'interface  $C_1^*$  qui apparaît dans l'expression de la vitesse de dissolution  $v_1$  relative à ce produit (cf. paragraphe 4-1) est ici supérieure à la valeur d'équilibre  $C_E$ .

*{ La courbe de solubilité apparente relative au Gypse broyé correspond  
alors à un phénomène cinétique entre la dissolution de ce produit et  
la précipitation d'une forme réorganisée de solubilité  $C_E$ .*

Quels sont les paramètres du solide modifiés par le broyage qui peuvent augmenter la concentration à l'interface  $C_1^*$  ?

- les défauts de structure induits par le broyage du Gypse augmentent certainement son aptitude à se dissocier au contact de l'eau.

- on peut penser aussi que le broyage jusqu'à une valeur moyenne de  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  élargit la répartition granulométrique et crée une certaine proportion de particules ultra-fines. Or, une particule est d'autant plus soluble que sa taille est petite.

A ces deux facteurs correspondent deux types possibles de réorganisation du solide :

- le gypse ne saurait se reformer à partir des ions de la solution avec les mêmes défauts et recristalliserait progressivement sous une forme cristalline plus organisée de solubilité  $C_E$ .

- les particules ultra-fines plus solubles se dissoudraient préférentiellement et recristalliseraient sur les particules plus grosses ayant une solubilité inférieure. L'existence de ces ultra-fines pourrait expliquer le

.../...

trouble persistant de la solution au contact du Gypse broyé au cours d'une décantation prolongée de celui-ci.

CONCLUSIONS DE CE PARAGRAPHE 4°.

L'étude de l'influence du broyage du Gypse sur sa solubilisation nous a montré qu'à cet effet mécanique étaient associées des variations de la solubilité apparente de ce produit. Ces variations ne correspondent pas à des déplacements de l'équilibre de solubilité du Gypse. Il s'agit de phénomènes cinétiques correspondant à la transformation d'un solide hors d'équilibre en une forme réorganisée. Cette réorganisation se fait certainement par l'intermédiaire du passage en solution des ions au cours de l'incessant va et vient qui a lieu entre la dissolution et la reprécipitation. Il paraît bien difficile de savoir s'il s'agit d'une réorganisation structurale du Gypse ou d'une recristallisation sur les plus grosses des ultra-fines produites par le broyage.

Nous savons déjà (cf. paragraphes 2°) et 3°)) que des hémihydrates broyés ou préparés sous faible pression de vapeur d'eau présentent eux aussi des variations de solubilité apparente. Voyons maintenant s'il est possible d'étendre ce type d'explication à ces produits.

## 5°) SOLUBILITE APPARENTE DE L'HEMIHYDRATE ET EQUILIBRE DE SOLUBILITE

Du fait de la stabilisation de la sursaturation pendant un certain laps de temps (sous forme d'un palier de sursaturation), on a considéré naturellement que celle-ci correspondait à l'établissement d'un équilibre de solubilité. Certains auteurs y ont vu celui de l'hémihydrate. Pour d'autres, il s'agit de la solubilité d'espèces hydratées intermédiaires (*cf Chapitre I*).

Nous avons montré (*paragraphe 2-1*) que cette sursaturation variait en fonction des conditions de préparation. Le broyage de l'hémihydrate provoque des effets similaires (*paragraphe 3°*). Pour expliquer ces variations, on peut penser que ces conditions de préparation conduisent soit à des hémihydrates de "solubilité" différentes, soit à la formation d'espèces hydratées

intermédiaires de solubilité variable. L'étude de ces préparations en tant que solides (*parag. 2-3*) montre pourtant qu'il s'agit toujours de la même phase. Il paraît difficile d'interpréter le déplacement d'un équilibre de solubilité par les seules variations de surface spécifique ou d'état de cristallisation de ces solides. A défaut d'expliquer valablement des modifications thermodynamiques, ces derniers facteurs rendraient compte plus facilement de variations de vitesse donc de phénomènes cinétiques. Nous sommes donc amenés à revenir sur ce type d'interprétation et à discuter diverses observations expérimentales que l'on peut faire à ce sujet.

### Mélanges d'hémihydrate cuit sous vide et cuit sous air.

Nous avons déjà remarqué (*paragraphe 2-2*), sans l'avoir développé, que le mélange de deux préparations d'hémihydrate différentes donnait lieu à un palier de sursaturation intermédiaire. D'autre part, suivant que ce mélange a été effectué avant tout mouillage, ou une fois qu'on a laissé s'établir le palier de sursaturation relatif à une de ces préparations seules, les paliers intermédiaires obtenus atteignent des niveaux différents. Dans cette série d'essais, les écarts de sursaturation observés, bien que reproductibles sont cependant assez faibles et nécessitent, pour être mis en évidence, une expérimentation rigoureuse. Les mêmes effets peuvent être obtenus pour des mélanges d'hémihydrate et de surcuit ("anhydrite insoluble") avec des écarts de concentration importants et facilement vérifiables.

### Mélanges d'hémihydrate et de surcuit.

Le surcuit est obtenu par cuisson du gypse à 500°C environ à l'air libre. Hémihydrate et surcuit sont deux formes du Sulfate de Calcium. Elles diffèrent par leur composition en eau, bien que celle de l'hémihydrate  $\text{Ca SO}_4 \cdot \varepsilon \text{H}_2\text{O}$   $0 < \varepsilon < 0,66$ , variable suivant les conditions de pression et de température, puisse dans certains cas se rapprocher de celle du surcuit

$\text{Ca SO}_4$  (76). Elles diffèrent également par leurs structures cristallographiques, bien que l'on constate que les raies de diffraction du surcuit constituent un sous ensemble de celles de l'hémihydrate et qu'aucune d'elles n'est vraiment spécifique de ce produit. Un certain nombre de travaux (90-93) s'attachent d'ailleurs à souligner les relations de structure qui existent dans la transformation hémihydrate  $\rightarrow$  anhydrite.

L'une et l'autre de ces deux formes du Sulfate de Calcium libèrent les mêmes ions en solution. Ainsi que le laissent entendre les appellations d'anhydrite soluble et d'anhydrite insoluble qu'on leur a donné quelquefois, on peut supposer que les paliers de sursaturation de l'hémihydrate seul (*courbe a - figure 15*) et du surcuit seul (*courbe b*) correspondent à l'établissement d'équilibres de solubilité distincts pour ces deux formes, même s'il s'agit en même temps d'états métastables.



Adoptons nous aussi, pour le moment, cette hypothèse de l'établissement d'équilibres de solubilité. Nous allons voir qu'elle n'est pas cohérente avec un certain nombre d'observations.

Pour un mélange d'hémihydrate et de surcuit, nous serions donc en présence de la superposition des deux équilibres (1) et (2). Il est clair qu'ils ne peuvent s'établir simultanément et que l'un doit s'imposer à l'autre. C'est bien ce que l'on observe avec un mélange à 50%. Le surcuit ajouté dans cette proportion ne modifie en rien l'hydratation de l'hémihydrate (ni changement de la hauteur du palier, ni changement du temps d'hydratation (*courbe 1*)). Il est à juste titre alors considéré comme un "inerte" vis à vis de l'hydratation de l'hémihydrate.

Il n'en est plus de même pour de très fortes proportions de surcuit en mélange. 10% d'hémihydrate correspondent à une proportion suffisante vis à vis de l'eau (1% pour un rapport d'hydratation  $E/S=10$ ) pour qu'on puisse être certain, compte tenu de sa solubilité apparente (10g/l), de l'existence sous forme solide de l'hémihydrate dans le système, même s'il doit se dissoudre préférentiellement au surcuit. Or, un mélange à 90% de surcuit provoque un abaissement notable de la sursaturation et un allongement correspondant du

.../...



HYDRATATION EN CONDUCTIMÉTRIE  
(  $E/S = 10$  , agitation ,  $25^{\circ}\text{C}$  )

produit A : hemihydrate cuit sous air à 130°C

produit B : anhydrite cuite sous air à 500°C

### Courbes en trait plein

Ⓐ : 100%A (hémihydrate)

⑥ : 100% B ( anhydrite )

mélanges avant toute hydratation

① : 50%A + 50%B

② : 10% A + 90% B

Courbe en trait pointillé.

② : { Les 10% de A sont ajoutés  
après le début de l'hydratation  
des 90% de B

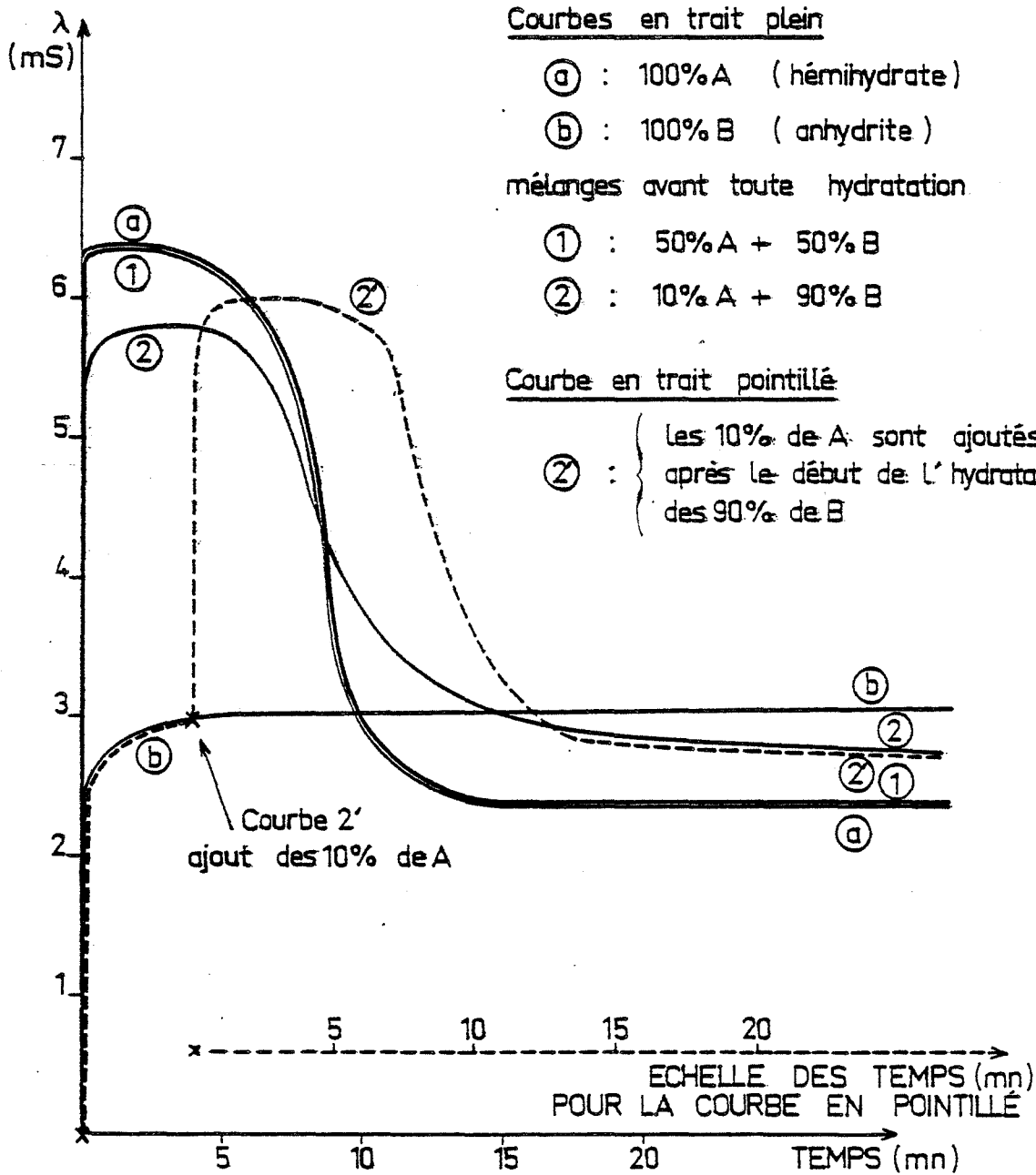


Figure 15: HYDRATATION DE L' HÉMIHYDRATE ET DE L' ANHYDRITE

palier donc du temps d'hydratation (*courbe 2*). On s'attendrait plutôt à ce que la courbe relative à ce mélange atteigne le palier de l'hémihydrate ou retombe sur celui du surcuit. Or, il n'en est rien ; il s'agit bien d'un palier intermédiaire dont le profil s'inscrit dans la progression de systèmes de réactivité croissante. La concentration retombe ensuite, directement, au niveau de l'équilibre de solubilité du produit final à deux molécules d'eau.

Par la manière même dont il a été obtenu, il est clair pourtant qu'il ne s'agit pas d'un palier d'équilibre, puisque les deux seuls possibles sont celui de l'hémihydrate (a) ou celui du surcuit (b). Pour s'en convaincre, on peut encore rajouter les 10% d'hémihydrate non avant le mouillage comme précédemment, mais en cours d'hydratation une fois que le surcuit seul a atteint son propre palier (*courbe 2'*). On obtient ainsi un deuxième palier relatif au mélange à 90%, du même type, plus élevé. Ainsi pour deux manières de mélanger ces produits, on atteint deux paliers distincts. On ne saurait les voir comme un état final qu'on atteint quel que soit l'état initial. Par contre, toutes ces courbes (y compris celle relative au surcuit seul) dans des temps plus ou moins longs, convergent vers un même niveau qui correspond à la solubilité du gypse, montrant par là qu'il s'agit bien alors d'un équilibre de solubilité, d'ailleurs stable.

#### PREMIERE CONCLUSION.

*Dans cette série d'essais les écarts de concentration sont nets. Elle montre qu'il est possible d'avoir des paliers de sursaturation qui ne soient pas pour autant des paliers d'équilibre.*

#### DEUXIEME CONCLUSION.

Pour des mélanges de surcuit et d'hémihydrate, on retrouve les mêmes phénomènes qu'à propos des ajouts d'hémihydrate cuit sous vide dans de l'hémihydrate préparé sous pression de vapeur d'eau. A ce point du raisonnement, il faut souligner que les paliers de sursaturation relatifs à ces mélanges ne sont pas seulement intermédiaires, mais aussi et surtout du même type que ceux relatifs aux préparations prises seules : plus la saturation atteinte est élevée, plus leur durée est courte. C'est à dire qu'ils s'inscrivent dans la progression des préparations de réactivité croissante. Ainsi le palier de sursaturation relatif à un ajout de "cuit sous vide" dans un hémihydrate préparé sous pression de vapeur d'eau, coïncide assez exactement avec le palier de sursaturation de la seule préparation sous 2 torrs de vapeur d'eau (*comparaison des fig 8 et 9*).

*Il est donc possible de trouver des paliers de sursaturation qui ne*

*.../...*

sont pas pour autant des paliers d'équilibre et qui coïncident avec ceux de préparations d'hémihydrate prises seules. A partir de là et contrairement à une opinion communément admise, il paraît logique de considérer que les paliers de sursaturation relatifs aux différentes préparations d'hémihydrate ne correspondent pas, eux-mêmes, à des états d'équilibre, au sens thermodynamique du terme.

Dans les raisonnements conduits ici, la possibilité de l'établissement d'un équilibre pour le palier de sursaturation a été discutée dans toute sa généralité. Il n'a été fait aucune hypothèse supplémentaire quant à la nature même de l'équilibre qui pourrait s'établir, qu'il s'agisse de celui de l'hémihydrate (*Théorie de la cristallisation*) ou d'éventuelles espèces hydratées intermédiaires (*Théorie colloïdale*) ; cette idée du mécanisme d'hydratation est infirmée de la même manière dans les deux cas.

#### En résumé.

Les variations de la solubilité apparente de l'hémihydrate en fonction des conditions dans lesquelles il a été préparé, nous amènent donc à remettre en cause une idée du mécanisme d'hydratation généralement admise. L'hypothèse suivant laquelle le palier de sursaturation correspond à l'établissement d'un équilibre de solubilité ne paraît pas cohérente avec les observations que l'on peut effectuer à ce propos.

Dans la suite de cet exposé, nous allons développer une autre hypothèse quant à la nature de ces paliers de sursaturation qui nous permettra de rendre compte plus facilement de leurs variations en fonction des conditions de préparation.

## 6°) PALIERS DE SURSATURATION ET ETATS QUASI-STATIONNAIRES.

S'il ne s'agit pas de paliers d'équilibre, quelle hypothèse pouvons-nous alors avancer quant à la nature de ces paliers de sursaturation ? Tout palier de concentration est nécessairement le résultat de l'égalité (en valeur absolue) de vitesse de deux réactions chimiques antagonistes. C'est à dire qu'il s'agit d'ETATS QUASI-STATIONNAIRES, dont les équilibres chimiques ne sont qu'un cas particulier, lorsque les deux réactions sont opposées.

ETAT QUASI-STATIONNAIRE se traduit par  $\frac{dc}{dt} = 0 \iff v_{I1} = v_{I2}$

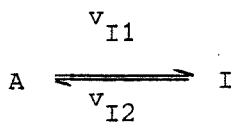
la vitesse d'apparition  $v_{I1}$  du constituant I est égale à sa vitesse de disparition  $v_{I2}$ .

2 cas :

1°) Les réactions 1 et 2 sont deux réactions opposées :

c'est le cas de l'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE STABLE

caractérisé par :

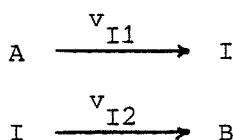


$$\left\{ \sum_i v_i \mu_i = 0 \right.$$

Flux thermique = 0

Aucun effet catalytique possible

2°) Les réactions 1 et 2 ne sont pas des réactions opposées.



$$\left\{ \mu_A > \mu_I > \mu_B \right.$$

Flux Thermique = Cst, mais  $\neq 0$

Effet catalytique possible

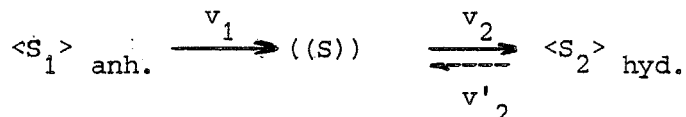
Si les chaleurs de réaction (1 et 2) sont voisines, le flux de chaleur total dégagé peut être pratiquement nul, sans pour autant que le phénomène soit à proprement parler athermique.

Quelles peuvent être ici les phénomènes antagonistes dont l'égalité momentanée des vitesses donne lieu à ces paliers de sursaturation ? La réaction qui précède leur établissement est la dissolution de l'hémihydrate et celle qui provoque leur fin est la précipitation du dihydrate. Aussi paraît-il logique d'attribuer ces paliers de sursaturation à la compétition de

.../...

ces deux actions. Leurs vitesses s'équilibrent momentanément, avant que la précipitation du gypse ne finisse par l'emporter sur la dissolution de l'hémihydrate.

En décrivant ainsi l'évolution de la concentration de la solution par l'action contraire de deux réactions hétérogènes consécutives :



nous retrouvons la théorie originelle de LE CHATELIER (*cf Chapitre 1*).

La sursaturation de la solution résulte de la compétition entre la dissolution et la précipitation, et non de l'établissement momentané d'un "équilibre de solubilité" comme on l'a considéré après lui. Les théories postérieures à LE CHATELIER ont toujours reconnu l'existence de cette compétition, mais assez bizarrement ont voulu considérer qu'elle ne débutait qu'en cours de réaction. Ainsi les différents modèles cinétiques élaborés ne la font commencer qu'à partir de l'établissement de ce qu'ils considèrent comme étant un équilibre de solubilité et la cantonnent dans la phase terminale de l'hydratation. En considérant qu'elle intervient dès le contact avec l'eau, elle apparaît comme le mécanisme qui régit toute l'hydratation, y compris le maintien à un certain niveau de la sursaturation de la solution. La période de latence est là aussi une période d'induction, préalable nécessaire à l'apparition d'une quantité suffisante de gypse pouvant entraîner l'ensemble de la précipitation. L'accélération de la précipitation, due à son caractère autocatalytique, vient rompre l'état quasi-stationnaire, d'égalité de vitesse avec la dissolution qui s'était maintenu jusque là pendant la période dite de "latence".

Avec cette explication des phénomènes, nous passons d'une vision statique à un point de vue dynamique, d'une conception thermodynamique à une conception cinétique, dont la cohérence permet de rendre compte plus facilement des variations de réactivité. Les deux observations suivantes trouvent déjà aisément place dans cette conception :

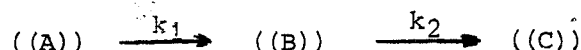
- . Les paliers de sursaturation, sur des enregistrements en continu, en milieu dilué, comme en milieu pâteux, apparaissent plutôt comme des maximum fortement aplatis.
- . Certains auteurs (24-32-34) arrivent à détecter du gypse dans la période de "latence".

.../...

Il s'agit là d'une conception globale des phénomènes qui ne prend pas position quant à leurs mécanismes. Ce type d'explication envisage les phénomènes de dissolution et de cristallisation dans toute leur complexité, sans chercher particulièrement à en préciser la nature. L'affirmation du rôle moteur de la compétition entre la dissolution et la précipitation vis à vis de la sursaturation de la solution pendant la période de latence, s'accommode aussi bien du caractère "homogène" qu'"hétérogène" du mécanisme d'apparition des premières traces de gypse.

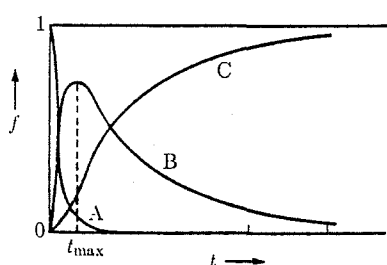
Par ailleurs, le phénomène global de la précipitation du gypse peut comprendre, à tous les instants de la réaction, une part de redissolution des petites particules d'hydrate nouvellement formées, au profit de la croissance des grains d'hydrate plus anciens, donc plus gros, et de solubilité inférieure.

a) Pour illustrer ce point de vue général, on peut établir un parallèle avec la succession de deux réactions homogènes



que l'on suppose du premier ordre pour simplifier.

Malgré toutes les différences qui peuvent exister entre ces deux cas de réactions successives, la similitude dans l'évolution des différentes espèces (intermédiaire, initiale et finale) est assez frappante pour être notée(52).



Schematic temporal concentration profile of components A, B, and C for the consecutive reactions,  $A \rightarrow B \rightarrow C$  (from Eucken-Jakob, III, Part 1, p. 212).

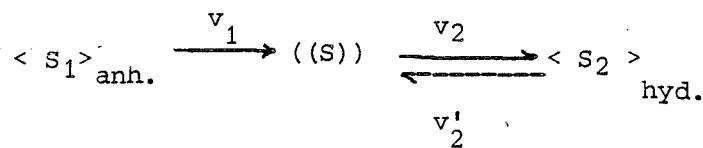
La hauteur du maximum de concentration  $Y_m$  en espèce intermédiaire B est une fraction du rapport des constantes de vitesse de chacune des réactions consécutives. Pour des cinétiques du premier ordre

$$Y_m = a. \left( \frac{k_1}{k_2} \right) \frac{k_1 - k_2}{k_2}$$

.../...

Il pourrait être intéressant de poursuivre cette étude cinétique en prenant pour deuxième étape une réaction autocatalytique dont l'expression de vitesse (cf. remarque du paragraphe 1 et (52)) serait  $dz/dt = k_2 \cdot z \cdot (x-z)$ . La modélisation mathématique de la succession de deux réactions homogènes restera toujours plus abordable que celle des réactions hétérogènes. La seule variable à prendre en compte est ici la quantité de produit final formé et il n'est pas nécessaire d'évaluer le nombre  $N_2$  de grains qui se forment, grandeur pratiquement inaccessible.

b) Quelles peuvent être dans notre cas de réactions hétérogènes, les expressions de vitesse pour chacune de ces réactions consécutives ?



Vitesse de dissolution  $\langle S_1 \rangle \rightarrow ((S))$  : vitesse  $v_1$

La dissolution du semihydrate dans l'eau a été étudiée par SKVARA et ZBUKEK (94) : le phénomène est régi par un processus de diffusion (93). Ce point a été discuté au paragraphe 4°), et nous a conduit à l'expression :

$$v_1 = N_1 \frac{S_1 D_1}{V \delta_1} (C_1^* - C) = N_1 k_1 S_1 (C_1^* - C)$$

où  $C$  est ici la concentration au sein de la solution, et  $N_1$  le nombre de grains d'hémihydrate (chacun d'eux étant supposé avoir la même surface externe  $S_1$ ).

Vitesse de précipitation  $((S)) \rightleftharpoons \langle S_2 \rangle$  : vitesse  $v_2$

La précipitation recouvre deux phénomènes indissociables en pratique :

- l'apparition de la nouvelle phase hydratée (germination)
- la croissance de celle-ci à partir des ions de la solution.

. Nous avons déjà discuté des phénomènes de germination au paragraphe 1°). Il en ressort qu'il est très difficile d'établir une équation cinétique pour évaluer le nombre  $N_2$  de grains d'hydrate qui se forment. Cet important paramètre est aussi pratiquement inaccessible à la mesure. On peut simplement démontrer que la taille du germe critique est une fonction fortement décroissante de la concentration et en déduire qualitativement que le taux de for-

.../...

mation de ces germes sera d'autant plus élevé que la sursaturation sera plus forte. Les phénomènes de germination seraient certainement très sensibles à une petite variation de la concentration de la solution.

. La croissance a une expression de vitesse similaire à celle de la dissolution :

$$v_c = N_2 k_2 S_2 (C - C_{E2})^n$$

L'"ordre" apparent  $n$  rend compte éventuellement d'un certain nombre d'écarts, dus en particulier au fait que les phénomènes de germination et de croissance sont difficilement dissociables et se superposent. Quand  $n=1$ , on trouve pour la cristallisation, la réciproque de la relation de NOYES-NERNST de la dissolution, indiquant que la réaction est contrôlée par un régime diffusionnel d'apport du réactif (cf. paragraphe 4°).

Les auteurs ont cherché à isoler le phénomène de croissance cristalline, en étudiant la précipitation de solutions sursaturées qu'ils ensemencent en gypse. De cette manière, la croissance se fait sur des particules déjà formées dont le nombre reste constant. En ce qui concerne la cristallisation du gypse, les différentes études (11-13 à 15) avec cette méthode d'ensemencement conduisent à un ordre apparent de la réaction du second degré, ce qui semble indiquer que l'étape limitante est ici la réaction d'interface. Il faut toutefois remarquer que dans ces expériences, la solution sursaturée est obtenue en mélangeant doucement des solutions de  $\text{CaCl}_2$  et de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La cristallisation du gypse a donc lieu en présence d'ions étrangers ce dont il n'est pas tenu compte par les auteurs. On sait pourtant que l'adsorption d'ions étrangers en surface est susceptible de modifier le régime de cristallisation (77).

Par contre, SCHIERHOLTZ (12) qui étudie la cristallisation spontanée non-ensemencée de solutions sursaturées, obtenues par mélange de solutions de chaux  $\text{Ca(OH)}_2$  et d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , trouve, pour la phase de croissance, une loi du premier ordre, qui indique que la vitesse de la réaction est contrôlée par la diffusion.

On ne peut donc avoir d'expression de vitesse  $v_2$  pour l'ensemble du phénomène de précipitation (germination + croissance). Il n'en reste pas moins que le facteur surface du solide  $S_2$  qui apparaît dans l'expression de la vitesse de croissance rend compte du caractère AUTOCATALYTIQUE de la précipitation. Il est bien certain aussi que la vitesse globale  $v_2$  de précipitation dépend fortement de la concentration  $c$  de la solution en sel dissous,

../....



compte tenu de la forte sensibilité des phénomènes de germination à une variation de ce paramètre.

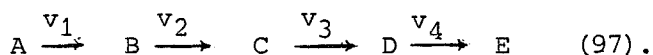
### Interdépendance de ces deux vitesses.

Ces deux vitesses  $v_1$  et  $v_2$  ont des influences contraires sur la concentration de la solution, la dissolution tend à l'augmenter tandis que la précipitation la diminue. Etant toutes deux fonctions de ce même paramètre de concentration  $C$ , elles sont interdépendantes. Ainsi une augmentation de la vitesse de dissolution  $v_1$  provoquera une augmentation de la concentration  $C$  de la solution qui engendrera elle-même une accélération de la précipitation, la vitesse  $v_2$  étant certainement très sensible à une variation de ce paramètre. Au bout du compte, chacun des phénomènes qui la compose étant accéléré, l'ensemble de l'hydratation l'est aussi, et cette accélération est associée à une augmentation de la concentration. C'est précisément ce que nous avons observé dans les séries d'essais précédemment présentées ici et qui nous ont permis de dire que les conditions de préparation du Sulfate de Calcium influent sur sa mise en solution.

C'est peut être l'ignorance de l'interdépendance de ces deux vitesses qui faisait dire à LE CHÂTELIER qu'à une vitesse de cristallisation lente devait correspondre une accumulation de sel dissous dans la solution et donc une augmentation du degré de la sursaturation (*cf. chapitre 1. Fin du paragraphe 1*). On observe précisément le contraire et c'est bien le seul point sur lequel on ne peut plus le suivre. Sa supposition reste cependant valable dans le cas où pour une même vitesse de dissolution  $v_1$ , on peut faire varier la vitesse de précipitation  $v_2$  indépendamment de celle-ci et de la concentration. Ceci est réalisable par exemple au moyen d'un ensemencement important en gypse du système qui provoque dans  $v_2$  une augmentation du paramètre  $S_2$  surface extérieure de l'hydrate formé.

### Etat quasi-stationnaire et régime de diffusion.

La Thermodynamique des états loin de l'équilibre (95-96) est susceptible d'apporter une confirmation à notre hypothèse d'états quasi-stationnaires pour les paliers de sursaturation. Un de ses théorèmes traite en effet d'une suite de réactions consécutives



Si les potentiels chimiques des produits de départ et d'arrivée  $A$  et  $E$  sont maintenus constants, l'état de production d'entropie minimale (mais non nulle) d'un tel système réactionnel est un état quasi-stationnaire stable où toutes

../...

les vitesses prennent une valeur commune  $v_1 = v_2 = v_3 = v_4 = -\frac{\lambda}{2}$  (un état d'équilibre correspondrait à une production d'entropie nulle en même temps qu'à un état d'égalité des vitesses).

Or à partir d'une certaine taille de grain, d'ailleurs très petite, les variations d'énergie de surface sont insignifiantes et les potentiels chimiques des solides sont fixes et de toute façon indépendants des concentrations en solution. La dissolution de l'hémihydrate suivie de la précipitation du Gypse, à partir des ions de la solution, entre précisément dans la catégorie des réactions successives, et vérifie la condition de constance des potentiels chimiques. Un tel système doit donc chercher à se placer dans un état quasi-stationnaire, d'égalité des vitesses (globales) de dissolution et de précipitation du Gypse. La redissolution "interne" des plus fines particules de Gypse au profit de la croissance des plus grosses (donc de solubilité inférieure) peut servir (dans certaines limites qui seraient à définir) à maintenir la vitesse totale de précipitation du Gypse à cette valeur commune ( $= -\frac{\lambda}{2}$ ). L'état quasi-stationnaire pourrait ainsi se maintenir en adaptant à chaque instant le nombre  $N_H$  de particules de Gypse formées.

La question qui se pose plutôt est de savoir pourquoi apparemment un tel état quasi-stationnaire vient à être rompu. Il semble bien en effet que la concentration de la solution chute avant l'épuisement complet de l'hémihydrate. Nous suggérons que, peut-être, il est possible d'en trouver la raison dans le fait que les vitesses  $v_1$  et  $v_2$  sont dans notre cas, non pas des vitesses de réactions, mais des vitesses de régimes diffusionnels tributaires par ailleurs de paramètres géométriques comme la surface des solides.

Ainsi le caractère autocatalytique de la précipitation, liée à la croissance de la surface extérieure en produit précipité, viendrait à un certain avancement contrarier le maintien dans le temps de cet état quasi-stationnaire.

### Résumé des Principaux Résultats.

*L'observation des différences de solubilité apparente de l'hémihydrate, nous a conduit à remettre en cause une hypothèse généralement admise dans le cadre de la théorie de la cristallisation comme de la théorie colloïdale, à savoir l'établissement d'équilibres de solubilité correspondant aux paliers de sursaturation.*

*Nous sommes revenus alors à la théorie première de LE CHÂTELIER qui voyait dans l'établissement d'une sursaturation de la solution le résultat même de la compétition entre la dissolution de l'hémihydrate et la précipitation du Gypse. La stabilisation de cette sursaturation pendant un certain*

*laps de temps peut s'expliquer par l'établissement non d'un équilibre, mais d'un état quasi-stationnaire d'égalité entre les vitesses de ces deux réactions consécutives.*

Il nous reste à voir comment cette nouvelle conception du mécanisme d'hydratation nous permet de rendre compte du fait expérimental, point de départ de notre raisonnement, à savoir l'observation de différences de la sur-saturation en fonction des conditions de préparation de l'hémihydrate. Cette interprétation pourra être étendue à l'action du broyage. Cela nous amènera aussi à discuter un certain nombre d'objections qui ne manqueront pas d'être opposées au présent point de vue.

## 7°) INTERPRETATION DES VARIATIONS DE LA SURSATURATION.

Dans la conception du mécanisme d'hydratation que nous avons précédemment proposée, la sursaturation résulte de la compétition entre la dissolution de l'hémihydrate et la précipitation du Gypse, elle-même fonction, à un instant donné, de la dissolution aux étapes antérieures.

Les variations de la sursaturation doivent donc être recherchées dans des variations de la vitesse de dissolution  $v_1 = k_1 S_1 (C_1^* - C)$  (cf paragraphe 4°)) dont l'expression instantanée peut encore se mettre sous la forme :

$$v_1 = k_1 m_1 \sigma_1 (C_1^* - C)$$

en assimilant la surface  $S_1$  au produit  $m_1 \sigma_1$  ( $S_1 \approx m_1 \sigma_1$ )

Dans cette équation,  $m_1$  masse de l'hémihydrate et  $C$  concentration au sein de la solution à l'instant donné, sont des variables courantes.  $\sigma_1$  surface spécifique de l'hémihydrate et  $C_1^*$  concentration à l'interface sont des paramètres du solide qui, en première approximation et pour la clarté de l'exposé, pourront être considérés comme indépendants de  $m_1$ .

Ces deux derniers facteurs modifient l'expression de la vitesse de dissolution de la même manière qu'une variation de la constante de vitesse  $k_1$ . Ce sont précisément eux qui sont modifiés par les conditions de préparation de l'hémihydrate ou par l'action du broyage.

### Modifications de la surface spécifique $\sigma_1$ .

#### a) action du broyage de l'hémihydrate.:

Le broyage que nous avons réalisé produit un doublement de la surface spécifique de l'hémihydrate (cf paragraphe 3°).

#### b) influence des conditions de préparation de l'hémihydrate.

Nous avons trouvé (cf paragraphe 2-2) que la préparation sous très faible pression de vapeur d'eau de l'hémihydrate augmentait la surface spécifique dans un rapport 3. En effet, comme le montrent les clichés pris au microscope à balayage (cf planche), au cours de la déshydratation du Gypse, le départ de la vapeur d'eau fait éclater les grains et crée des fractures. La surface par unité de masse de poudre est augmentée. On peut penser que l'action mécanique provoquée par le départ de cette vapeur d'eau de déshydratation est d'autant plus brutale que la pression dans l'enceinte est plus faible.

Modifications de la concentration à l'interface  $C_1^*$ . Il faut ajouter à ces

variations mesurables de surface spécifique, d'éventuelles modifications de la concentration à l'interface  $C_1^*$  que nous ne pouvons pas mesurer mais dont les effets vont dans le même sens. Nous avons vu au paragraphe 4°), que l'augmentation de surface spécifique provoquée par le broyage du Gypse peut expliquer une accélération de sa dissolution, mais ne peut rendre compte du dépassement de la solubilité d'équilibre  $C_{E_2}$  au cours de cette dissolution. Il faut admettre alors que la concentration moyenne  $C_1^*$  à l'interface est supérieure à cette valeur d'équilibre. ( $C_{E_2} \equiv C_E$ ).

Dans le cas du gypse comme dans celui de l'hémihydrate, on peut expliquer de la même façon une augmentation de la concentration à l'interface. Elle peut être due, soit à la création de défauts de structure, soit à la formation de particules ultra-fines, et probablement à l'action conjuguée de ces deux facteurs. (Il s'agit certainement ici de phénomènes associés, d'autant plus que la teneur en défaut d'une particule solide dépend de sa taille). Ils auront tendance, l'un et l'autre, à augmenter la concentration moyenne à l'interface comptée sur l'ensemble des particules (fines et grosses).

a) action du broyage de l'hémihydrate.

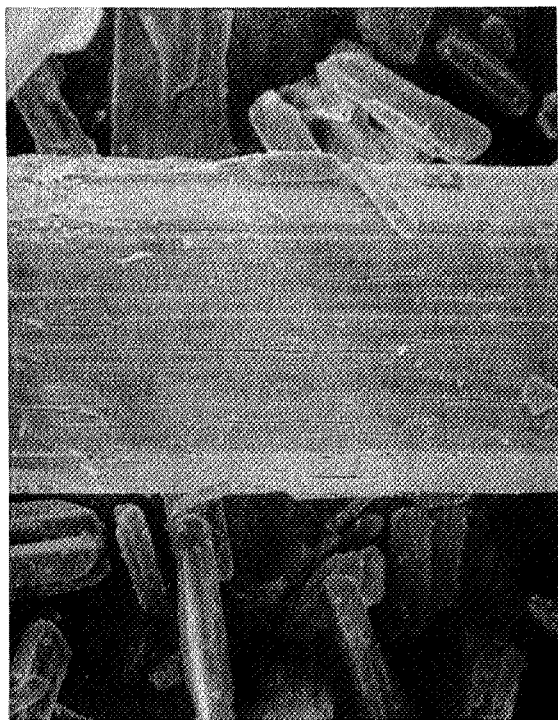
Sauf exception (comme dans le cas des broyeurs par projection (98)), le broyage, outre l'accroissement global de surface spécifique, crée des défauts et produit une certaine proportion de particules ultra-fines.

b) influence des conditions de préparation de l'hémihydrate.

L'action de faibles pressions de vapeur d'eau au cours de la préparation de l'hémihydrate peut aussi s'expliquer par la création de défauts de structure et la formation de particules ultra-fines par éclatement des grains au cours de leur déshydratation. Cette dernière hypothèse est corroborée par l'accroissement de surface spécifique de ces préparations qui n'est toutefois pas suffisant à lui seul, pour étayer une telle supposition ; il faudrait avoir la possibilité d'effectuer des mesures de répartition granulométrique.

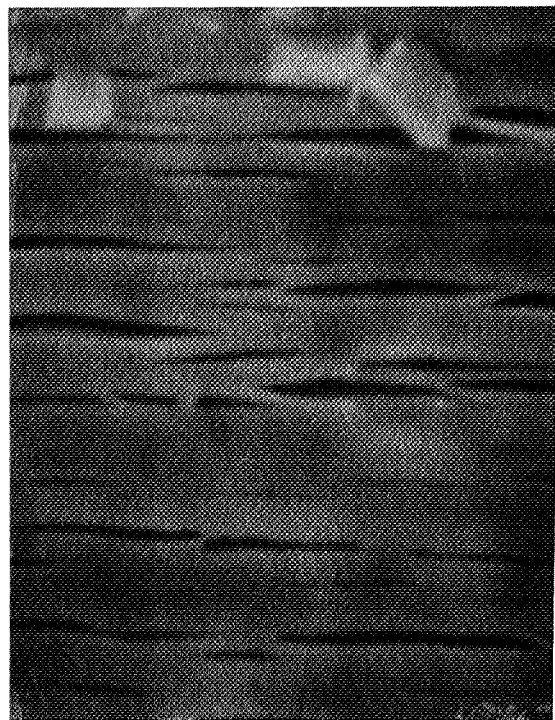
Remarquons encore que la détermination de la surface de BLAINE de ces préparations pourrait être, dans notre cas, encore plus significative que celle des Surfaces Spécifiques B.E.T.. En effet, la vitesse de l'écoulement d'un fluide à travers une poudre est davantage en rapport avec la géométrie externe des particules, (paramètre qui nous importe ici) qu'avec leur structure poreuse. Encore faut-il que cette mesure ne dépende pas trop du tassement de la poudre.

../...



x 1000

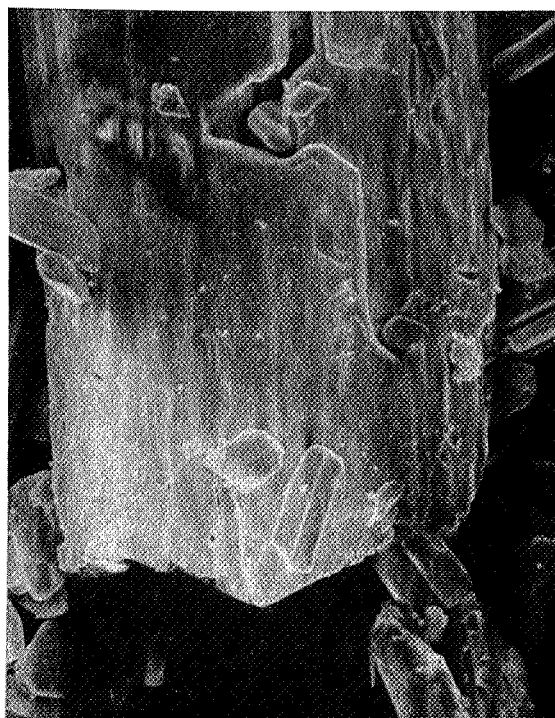
10  $\mu$ m



x 10 000

1  $\mu$ m

HEMIHYDRATE PREPARE SOUS  $10^{-3}$  TORRS DE VAPEUR D'EAU



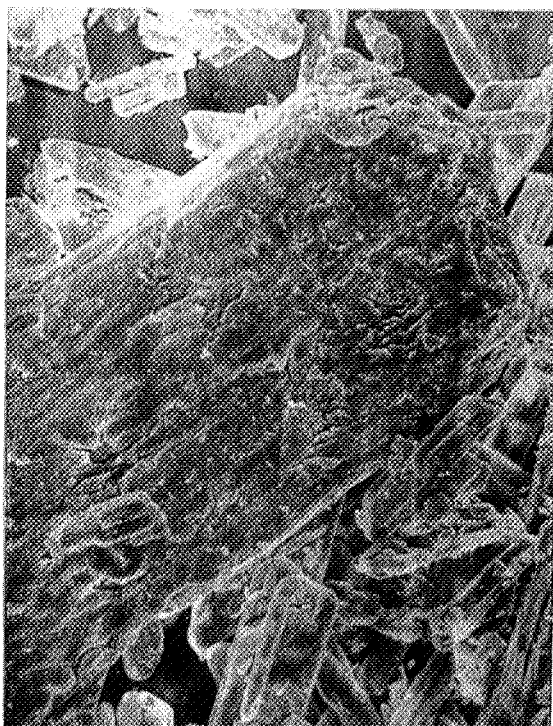
x 1000

10  $\mu$ m



1  $\mu$ m

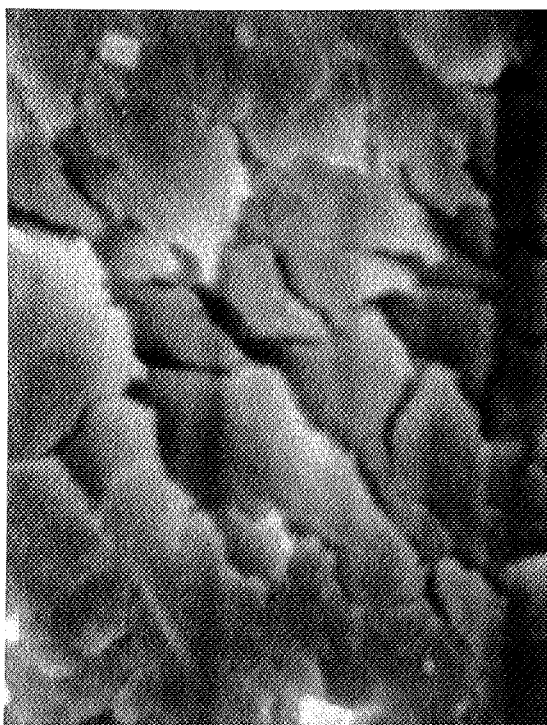
HEMIHYDRATE PREPARE SOUS 2 TORRS DE VAPEUR D'EAU



x 1000

10μm

HEMIHYDRATE PREPARE A L'AIR



x 10 000

1μm

CONCLUSION.

Les variations de la sursaturation que nous observons expérimentalement en fonction des conditions de préparation de l'hémihydrate et de son broyage s'interprètent donc, dans le cadre de la conception première du mécanisme d'hydratation de LE CHÂTELIER.

Elles s'expliquent par une modification de la vitesse de dissolution instantanée de ces produits, à tous les instants de la compétition entre leur dissolution et la précipitation du Gypse, due à une augmentation de la Surface Spécifique de ces préparations et de leur concentration moyenne à l'interface.

Non-influence du rapport d'hydratation Eau/Solide sur la sursaturation.

Il peut paraître étonnant qu'on explique ici ces changements de la sursaturation par des variations, entre autres, du paramètre Surface de l'hémihydrate. En effet, il est connu que la quantité initiale d'hémihydrate vis à vis de l'eau, qui fait varier de la même façon la surface du solide par unité de volume du système réactionnel, est sans influence sur le degré de sursaturation. C'est même ce qui conduit généralement à considérer les paliers de sursaturation comme des paliers d'équilibre.

Il faut remarquer toutefois que la non-influence du rapport d'hydratation Eau/Solide sur la sursaturation n'a pu être vérifiée qu'à propos de suspensions aqueuses de faible densité, dans une gamme de rapport E/S relativement peu étendue (de E/S = 10 à E/S = 50). Nous avons noté au paragraphe 2°)-2 que ceci ne se vérifiait plus quand on diminue le rapport d'hydratation (jusqu'à E/S=5 et même E/S=3) et qu'on s'approche des conditions de l'hydratation en pâte. Il semble également qu'on puisse observer (en manipulant très précisément un écart de sursaturation (certes minime), entre des essais usuels à E/S = 10 et ceux à E/S = 100 cf figure 16) ; on atteint cependant, là encore, les limites de précision de la mesure. On ne doit pas opérer à des rapports d'hydratation supérieurs (E/S > 100), car, au delà de cette valeur, on ne peut être certain que l'hémihydrate, en tant que solide, ne disparaît pas complètement par dissolution.

Quoi qu'il en soit, selon le point de vue habituel, le facteur Surface  $S_1$  dans l'expression de la vitesse de dissolution  $v_1 = N_1 k_1 S_1 (C_1^* - C)$  serait affecté de la même façon par les variations de la masse d'hémihydrate et par celles de sa surface spécifique.

.../...



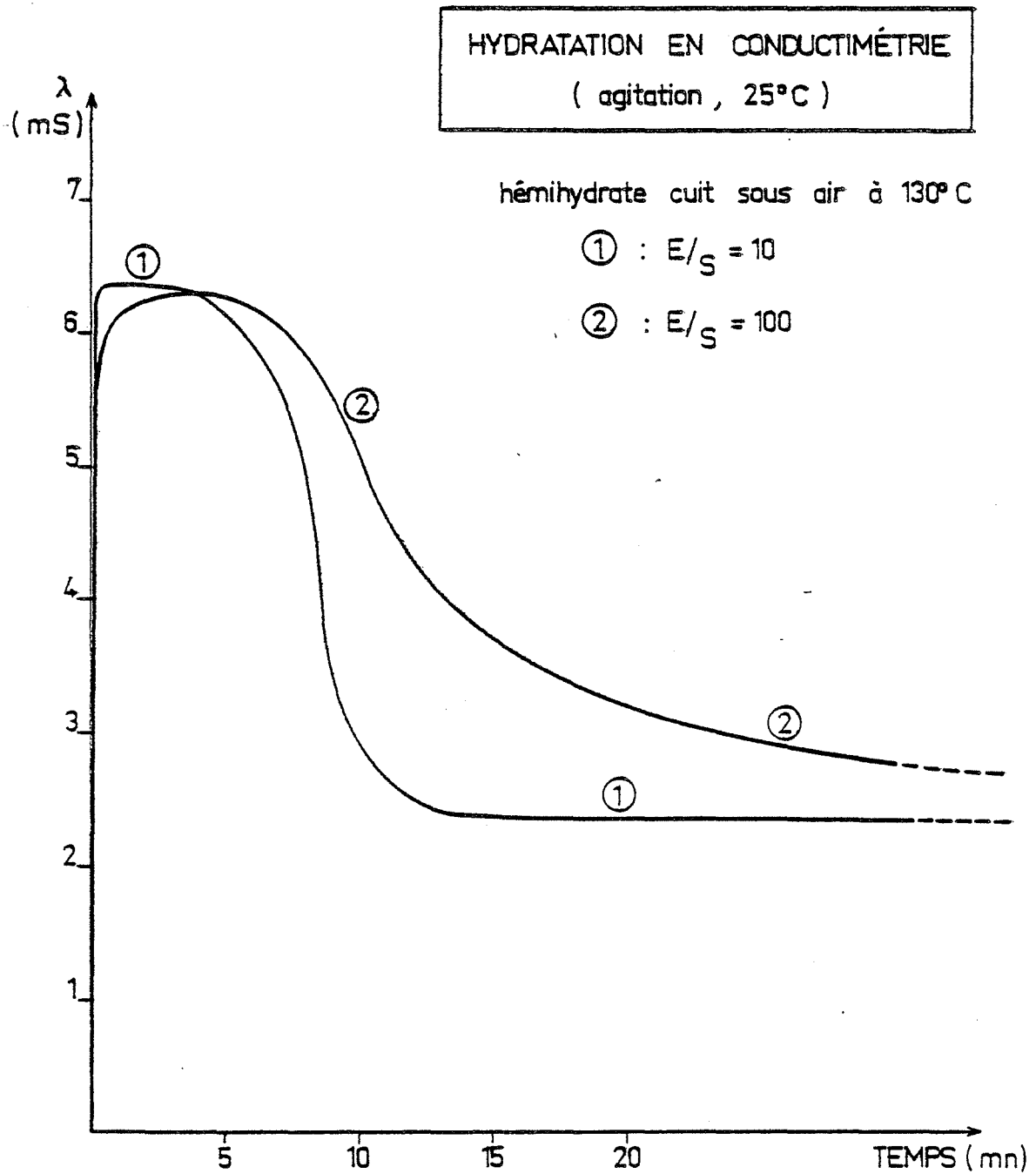


Figure 16 : INFLUENCE DU RAPPORT D'HYDRATATION  
EAU / SOLIDE (  $E/S$  )

Mais dans la conception proposée ici, la concentration de la solution ne dépend pas seulement de la vitesse de dissolution. Elle est le résultat de l'action contraire de la dissolution et de la précipitation, leurs vitesses respectives étant liées l'une à l'autre par l'intermédiaire de cette concentration. Une augmentation de la vitesse de dissolution qui tendrait à accroître la concentration, provoque du même coup une accélération de la précipitation. Il faut donc raisonner sur l'ensemble du phénomène.

D'autre part, la sursaturation que nous observons est le résultat de toutes les étapes antérieures de l'établissement du régime cinétique. Il faut donc raisonner sur des valeurs intégrales et non sur des expressions de vitesse instantanée. Si, à tout moment du processus de compétition, l'augmentation de la quantité dissoute est compensée par un accroissement égal de la quantité précipitée, le régime cinétique conduit à une concentration inchangée de l'espèce intermédiaire en solution. C'est ce qui peut se produire quand on fait varier la quantité initiale d'hémihydrate. Par contre, les variations de surface spécifique, ne modifiant pas de la même façon le système, peuvent conduire à une évolution différente comme nous allons essayer de le montrer maintenant.

La vitesse de dissolution instantanée peut encore s'écrire en faisant apparaître la masse  $m_1$  d'hémihydrate à l'instant  $t$  et sa surface spécifique  $\sigma_1$

$$\frac{dm_1}{dt} = -k_1 m_1 \sigma_1 (C_1^* - C)$$

Pour fixer les idées, nous prendrons pour expression de la vitesse de précipitation, celle de la seule croissance avec un ordre apparent  $n$  supposé variable pour tenir compte de la germination. En faisant apparaître la masse  $m_2$  de Gypse précipité et sa surface spécifique  $\sigma_2$ , on a, à l'instant  $t$ , l'expression de vitesse suivante :

$$\frac{dm_2}{dt} = k_2 m_2 \sigma_2 (C - C_{E_2})^n$$

En ajoutant à ces expressions la relation de bilan matière, l'évolution cinétique du système réactionnel peut être décrite par le système d'équations différentielles suivant :

.../...

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{M_1} \times \frac{dm_1}{dt} + \frac{1}{M_2} \times \frac{dm_2}{dt} + V \cdot \frac{dc}{dt} &= 0 \\ \frac{dm_1}{dt} &= -k_1 m_1 \sigma_1 (c_1^* - c) \\ \frac{dm_2}{dt} &= k_2 m_2 \sigma_2 (c - c_{E_2})^n \end{aligned} \right.$$

Les inconnues sont ici  $m_1$ ,  $m_2$  et la concentration de la solution  $c$ . Il s'agit bien entendu de valeurs instantanées. Un tel système d'équations (pourtant simplifiées) reste trop complexe pour pouvoir être facilement intégré.

- Une variation de la quantité initiale d'hémihydrate vis à vis de l'eau  $m_{10}$  porte sur la valeur initiale de l'une des inconnues du système, et correspond à la seule modification des bornes d'intégration. Il se peut que la sursaturation en tant que solution intégrale de ce système d'équations cinétiques, ne dépende que très faiblement de ce paramètre  $m_{10}$  de condition initiale (pour la gamme usuelle relativement étroite de variation de ce paramètre dans laquelle on mesure facilement et habituellement la sursaturation, à savoir de  $E/S=10$  à  $E/S=50$ ).

- Une variation de la surface spécifique  $\sigma_1$  ou de la concentration à l'interface  $c_1^*$  (même si ces grandeurs ne sont pas tout à fait indépendantes de  $m_1$ ) modifie par contre le coefficient  $k_1$  de l'une des équations différentielles, à tous les instants du processus de compétition. On comprend que ce deuxième type de facteur puisse avoir un effet beaucoup plus important sur les valeurs intégrales solutions de ce système, même si, à  $t=0$ , il correspond à une variation équivalente de la surface initiale par unité de volume du système réactionnel

$$\frac{S_{10}}{V} = \frac{m_{10} \sigma_1}{V}$$

Pour s'en convaincre, on peut encore considérer l'évolution première de deux quantités d'hémihydrate (noté 1) présentant la même surface initiale  $S_{10} = 2m_{10} \sigma_1$ . La première (notée ') de surface spécifique  $\sigma_1' = 2\sigma_1$  est obtenue avec une masse  $m_{10}' = m_{10}$ ; la seconde (notée'') de surface spécifique  $\sigma_1'' = \sigma_1$  l'est avec la masse  $m_{10}'' = 2m_{10}$ . On a bien

$$m_{10}' \sigma_1' = m_{10}'' \sigma_1'' = 2m_{10} \sigma_1$$

../...

- à l'instant initial  $t = 0$  :  $m_{20} = C_0 = 0$  et  $m'_{10} \sigma'_1 = m''_{10} \sigma''_1$
- à l'instant  $0 + \delta t$  :  $\delta m'_1 = \delta m''_1 = - 2k_1 m_{10} \sigma_1 C_1^* \delta t = \delta m_1$

et  $m'_1 \sigma'_1 = (m'_{10} + \delta m'_1) 2 \sigma_1 = m'_{10} \sigma'_1 + 2 \sigma_1 \delta m_1$

$$m''_1 \sigma''_1 = (m''_{10} + \delta m''_1) \sigma_1 = m''_{10} \sigma''_1 + \sigma_1 \delta m_1$$

Ainsi, dès le deuxième intervalle d'intégration, la relation initiale  $m'_{10} \sigma'_1 = m''_{10} \sigma''_1$  entre les coefficients de l'une des équations différentielles n'est plus vérifiée. Les systèmes d'équation relatifs à chacun des cas commencent à diverger et à donner des valeurs intégrales différentes.

L'intégration numérique n'est guère possible, car figurent dans les équations, différents termes  $\sigma_1$ ,  $C_1^*$ ,  $\sigma_2$ , n dont les variations en fonction des inconnues  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $C$  sont inaccessibles. A la base de ces difficultés réside avant tout l'impossibilité dans laquelle nous sommes de déterminer une expression pour la vitesse de germination.

*Comme nous venons de le voir, la non-influence du rapport Eau/Solide sur le degré de sursaturation, dans la gamme des rapports d'hydratation qui permettent sa détermination expérimentale, n'est pas forcément incompatible avec notre conception cinétique du mécanisme d'hydratation.*

Pour une plus grande sûreté au niveau de l'interprétation des résultats, tous les essais comparatifs figurant dans le présent travail ont été effectués avec des conditions initiales comparables, c'est à dire pour un même rapport d'hydratation Eau/Solide (sauf bien sûr la série d'expériences exposée dans la figure 16 qui traite de l'influence de ce paramètre).

#### Non-influence de la vitesse d'agitation sur la sursaturation.

Ce fait expérimental contribue, lui aussi, à donner aux paliers de sursaturation l'apparence de paliers d'équilibre. On peut lui étendre les remarques qui précèdent. En effet, si l'on admet que la dissolution de l'hémi-hydrate et la précipitation du Gypse sont régies par la diffusion, leurs vitesses sont fixées par le transfert de matière à travers la couche limite. Son épaisseur  $\delta$  dépend essentiellement de la vitesse d'agitation. Or, les constantes de vitesse de dissolution et de précipitation . . .

$$k_1 = \frac{D_1}{\delta_1} \text{ et } k_2 = \frac{D_2}{\delta_2}$$

font intervenir de la même façon dans leurs expressions, l'épaisseur des couches limites de diffusion  $\delta_1$  et de précipitation  $\delta_2$  .

../...

Donc, une variation de la vitesse d'agitation modifiera, à tout instant, dans un même rapport l'une et l'autre des deux vitesses, et la concentration de l'espèce intermédiaire en solution restera inchangée.

Avant de clore ce chapitre sur le Sulfate de Calcium, envisageons dans un dernier paragraphe, l'influence d'un autre facteur de la réactivité de l'hémihydrate vis à vis de l'eau : le paramètre granulométrie.

# 8°) INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE SUR LA REACTIVITE.

KARMAZSIN (9) a systématiquement étudié, en calorimétrie, l'influence de la granulométrie du Gypse de départ sur la réactivité de l'hémihydrate obtenu à partir de ce Gypse. Les conditions de préparation, en particulier la pression de vapeur d'eau de déshydratation étaient bien définies et maintenues constantes. L'utilisation d'un gypse naturel à 96% de dihydrate permet d'avoir des tranches granulométriques jusqu'à 1000  $\mu$ .

Disposant du même gypse, séparé suivant les mêmes tranches granulométriques, nous avons obtenu, après déshydratation à l'air à 130°C, les mêmes variations de réactivité allant du simple au double, entre les fines particules ( $\phi < 32\mu$ ) et les grosses ( $400\mu < \phi < 1000\mu$ ), dans les conditions d'hydratation de la calorimétrie (pâte, E/S = 1, système non agité). (cf figure 17).

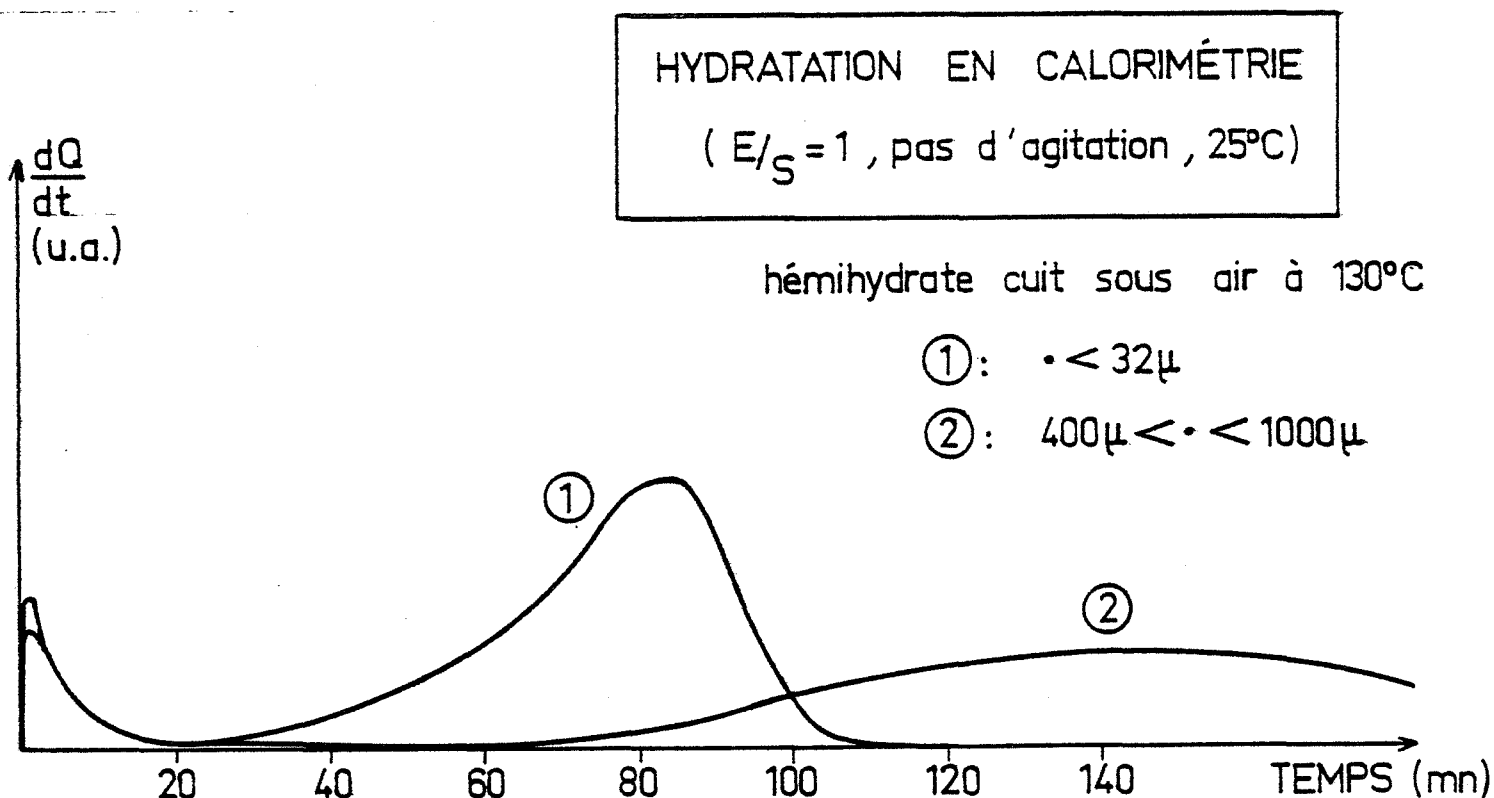


Figure 17 : INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE

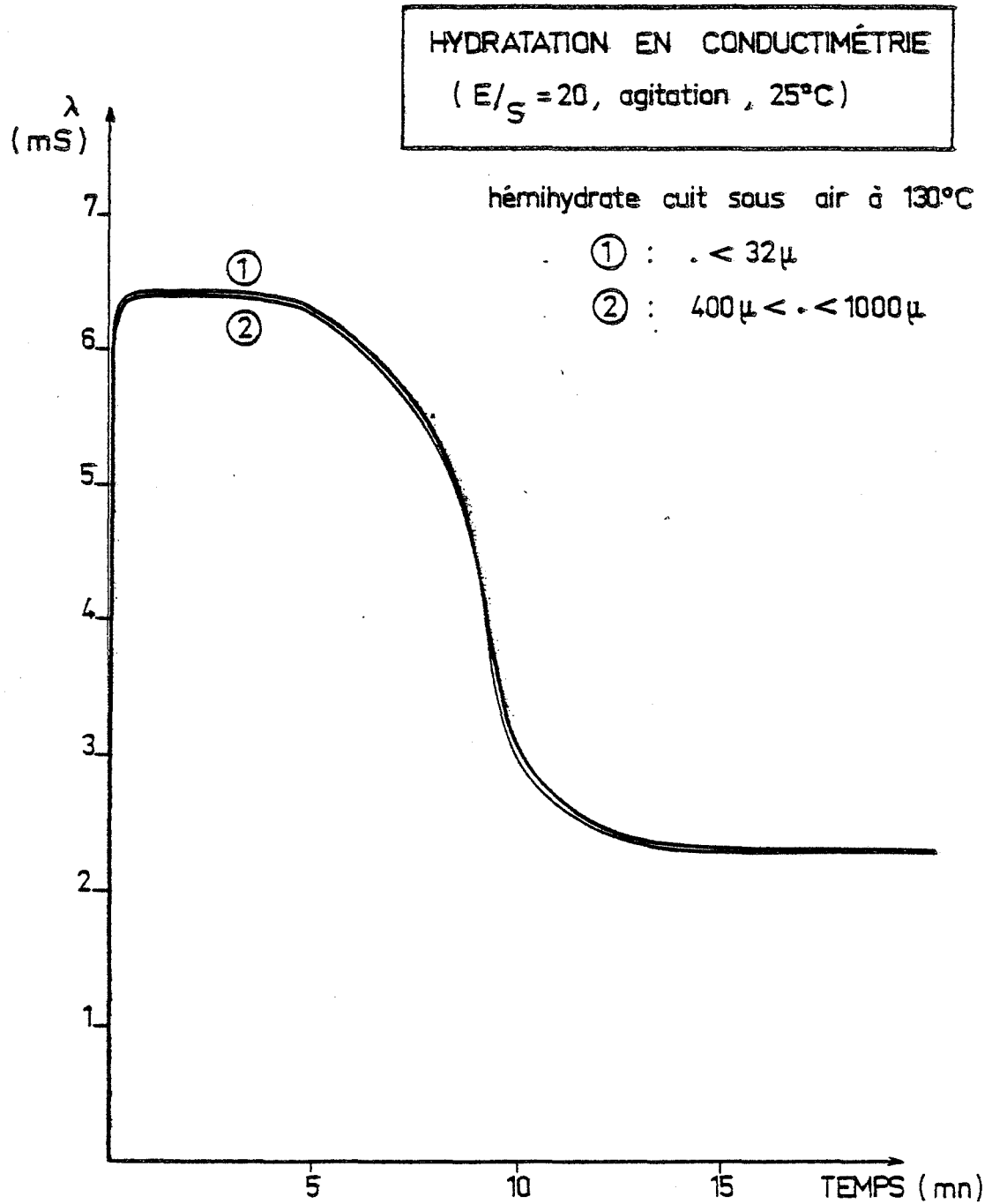


Figure 18 : INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE

En conductimétrie, par contre ( $E/S = 20$ , agitation) on ne décèle plus d'écart de réactivité et le degré de sursaturation atteint est le même dans les deux cas (cf. figure 18). Ce dernier résultat est en accord avec le faible écart de surface spécifique qu'on mesure sur ces produits. Malgré la différence de taille de leurs particules, les deux fractions granulométriques  $\phi < 32\mu$  et  $400\mu < \phi < 1000\mu$  ont des surfaces spécifiques voisines, respectivement  $4,2 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $3,6 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Il s'agit donc de deux produits, issus d'un même gypse, préparés dans les mêmes conditions et qui, malgré la différence de taille de leurs particules, ont des surfaces spécifiques voisines. Comment expliquer alors qu'ils présentent des différences de réactivité dans les conditions d'hydratation de la calorimétrie, et dans celles-ci seulement ?.

On peut rapprocher ce fait d'une autre série d'essais (cf figure 19). Il est facile de vérifier en effet qu'en faisant précéder l'hydratation au calorimètre d'une compaction par simple pression de la poudre dans sa cellule d'essai, on provoque une accélération notable de son hydratation. Si l'on va jusqu'à pastiller la prise d'essai (que l'on désagrège ensuite aisément avant de l'hydrater), l'accélération est encore plus importante. Dans ce dernier cas, on peut cependant objecter que l'action mécanique exercée au cours du pastillage a pu aller jusqu'à un écrasement des grains d'hémihydrate. Ce n'est certainement pas le cas, par contre, lors d'une compaction par simple pression manuelle.

HYDRATATION EN CALORIMÉTRIE  
(  $E/S = 1$  , pas d'agitation ,  $25^\circ\text{C}$  )

hémihydrate cuit sous air à  $130^\circ\text{C}$

- ① : tel quel
- ② : compacté
- ③ : après pastillage...

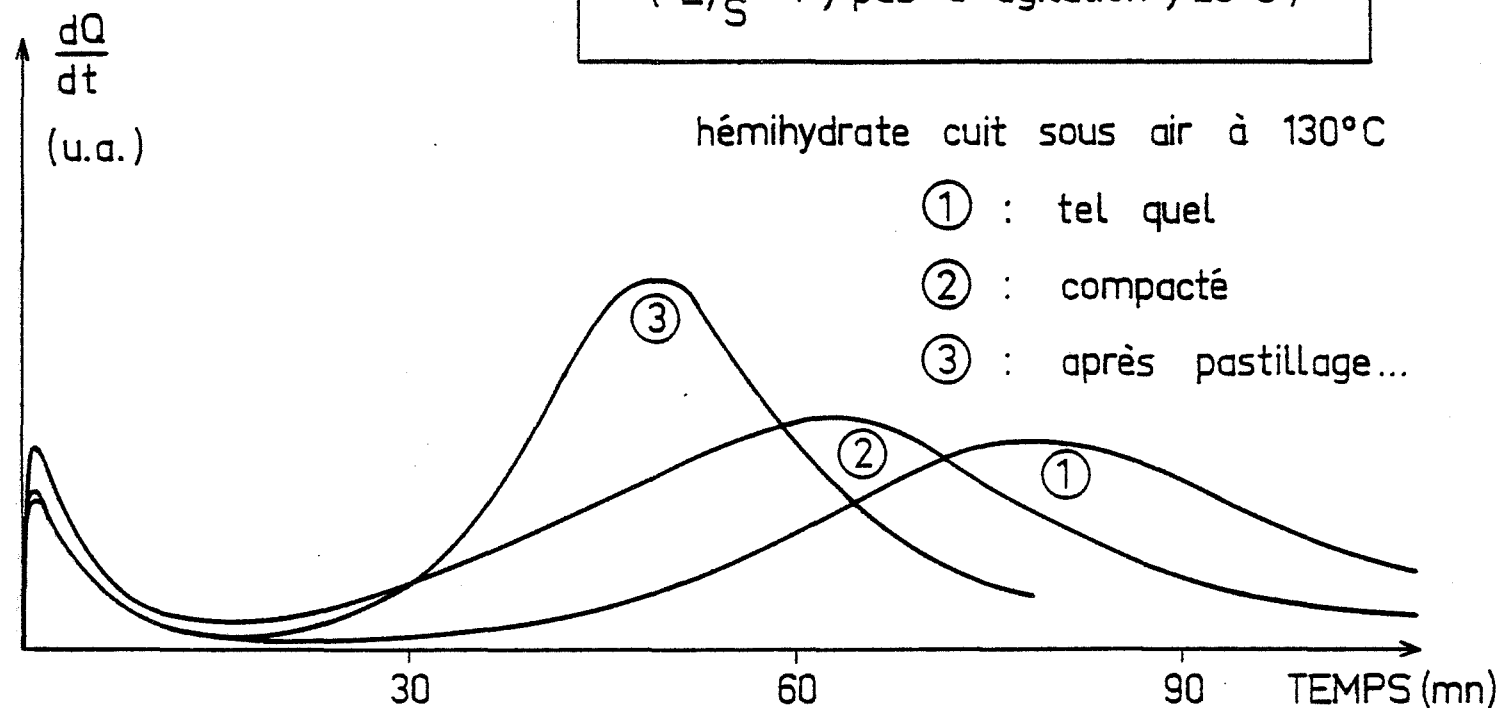


Figure 19 : INFLUENCE DU TASSEMENT DE LA POUDRE



De plus, la même compaction dans le cas d'une tranche granulométrique  $\phi < 32\mu$  provoque une variation de la réactivité qui atteint 40%, tandis que pour des particules calibrées  $80\mu < \phi < 100\mu$  la variation est seulement de 10%.

On remarque alors à ce propos, que des grains calibrés ne peuvent être tassés au delà d'un certain seuil d'encombrement stérique (fraction de vide correspondante

$$\epsilon = 1 - \frac{\pi}{6} \approx 0,48 \text{ pour des particules sphériques)}$$

Par contre, une poudre dont la répartition granulométrique est seulement bornée supérieurement, peut être tassée dans des proportions plus importantes, car les fines particules qui la composent pour une partie, viennent remplir les espaces laissés libres par l'empilement des plus grosses.

Dans ce dernier cas, on observe également une variation correspondante de réactivité plus importante.

*Il est donc établi que la réactivité d'une poudre d'hémihydrate dépend de son tassement.*

Quels sont les paramètres qui sont modifiés par le tassement de la poudre ?.

Bien évidemment, il s'agit de la dimension des espaces intergranulaires. Des ordres de grandeur typiques pour la fraction de vide  $\epsilon$  d'une poudre, (constituée de grains non-sphériques), suivant son tassement, sont de :

- 0,40 à 0,38 pour une poudre formée de grains calibrés,
- 0,44 (détassée) à 0,36 (tassée) pour une poudre de large répartition granulométrique.

*L'influence du tassement de la poudre permet de montrer que, dans les conditions de l'hydratation en pâte, la réactivité dépend aussi de paramètres géométriques : la dimension des espaces intergranulaires. L'action de ces paramètres de géométrie vient se surajouter aux autres facteurs de la réactivité (préparation de l'hémihydrate, broyage, ...).*

Ceci permet de comprendre les résultats de notre première série d'essais : dans les conditions d'hydratation en pâte de la calorimétrie les fines particules sont plus réactives que les grosses, tandis qu'en conductimétrie, elles présentent la même réactivité (cf figures 17 et 18). La granulométrie de la prise d'essai, dans les conditions de l'hydratation en pâte, ne fixe pas seulement la taille des particules qui réagissent, mais aussi la dimension des espaces intergranulaires. Ce paramètre, caractéristique de la géométrie du système réactionnel, sera certainement plus faible avec les particules fines, qu'avec les gros

grains de la même préparation d'hémihydrate.

Dans les essais de conductimétrie par contre, les particules solides, quelle que soit leur taille, sont de toute façon éloignées les unes des autres et présentent la même réactivité.

Comment interpréter l'influence de ces paramètres de géométrie, suivant les conditions d'hydratation, avec notre conception du mécanisme de la réaction ?.

### Conditions de l'hydratation en pâte.

La conception du mécanisme d'hydratation que nous avons proposée envisage un processus ininterrompu de compétition entre la dissolution de l'hémihydrate et la précipitation du Gypse. Les ions Sulfate et Calcium mis en solution transitent en un flux continu de matière à travers celle-ci jusqu'aux points où la précipitation du Gypse s'est déjà amorcée. Ce transport constitue une des étapes de la réaction.

1°) Dans les conditions d'hydratation de la calorimétrie, le système réactionnel n'est pas agité ; les couches limites de diffusion des grains d'hémihydrate et de gypse ont une largeur pratiquement infinie et se recouvrent largement entre elles. Le transport des ions dans la solution se fait alors uniquement par diffusion moléculaire. Ainsi qu'on peut en juger de manière approximative en suivant, en l'absence d'agitation, la conductibilité électrique du surnageant au dessus d'une certaine quantité d'hémihydrate en cours d'hydratation, ce transfert par diffusion moléculaire est extrêmement lent. Au bout de plusieurs heures en l'absence d'agitation (et pour E/S = 20) la concentration du surnageant finit par atteindre par valeurs inférieures, sans passer par un état de sursaturation, la solubilité du Gypse qui s'est formé simultanément mais dans un temps beaucoup plus court, au fond du vase thermostaté. Ceci remet en cause une hypothèse souvent faite lors de l'établissement de modèles cinétiques d'hydratation (66) qui considère cette diffusion comme pratiquement instantanée, même lorsqu'il s'agit de systèmes réactionnels non agités. On peut considérer au contraire que dans ces conditions d'hydratation en l'absence d'agitation, il existe, sur l'ensemble de la pâte un parcours moyen de transfert par diffusion des molécules de soluté, de l'endroit où elles sont libérées en solution à l'endroit où elles vont reprécipiter sous forme de Gypse. Le temps d'hydratation est alors, entre autre, fonction de cette distance moyenne de diffusion moléculaire.

../...

Plus les espaces intergranulaires seront petits, plus ce parcours moyen sera réduit et plus la vitesse d'hydratation sera augmentée.

2°) Au niveau de la pâte, le rapport Eau/Solide local est d'autant plus faibles que les espaces intergranulaires sont plus réduits. Or, nous avons avancé au paragraphe 2°)-2 que la sursaturation de la solution pouvait être fonction du rapport d'hydratation E/S pour les faibles valeurs de celui-ci (inférieures à  $E/S=5$ ). On peut donc penser aussi que le degré de sursaturation prendra localement des valeurs d'autant plus élevées que les espaces intergranulaires seront plus petits. On aurait là un deuxième facteur justifiant l'accélération de l'hydratation des poudres constituées de grains fins ou particulièrement tassés.

*Dans les conditions de l'hydratation en pâte des essais de calorimétrie, les paramètres géométriques définissant l'état pulvérulent agiraient ainsi à deux niveaux: sur les parcours de diffusion et sur le degré de sursaturation dans les espaces intergranulaires.*

*Les essais comparatifs de réactivité, réalisés avec cette technique expérimentale dépendent donc aussi, dans une certaine mesure, des variations de ces facteurs.*

C'est dire aussi que l'"espace réactionnel" dans les essais de calorimétrie se limite au volume de la poudre solide, y compris ses vides intergranulaires, et que le surnageant liquide au dessus de la pâte a peu d'influence. C'est bien ce que l'on constate en faisant varier le rapport global d'hydratation Eau/Solide des essais de calorimétrie. Pour des systèmes non agités, avec des rapports E/S allant de 0,5 à 20, on fait seulement varier de cette façon la hauteur du surnageant et on observe des modifications correspondantes du temps d'hydratation inférieures à 5% seulement.

#### Conditions de l'hydratation en suspension relativement diluée et agitée.

Dans les essais de conductimétrie par contre, les particules solides sont isolées, l'épaisseur des couches limites de diffusion autour d'elles est fixée par la vitesse d'agitation et en dehors d'elles, le transport des molécules de soluté assuré par la convection peut être considéré comme quasiment instantané par rapport au temps d'hydratation. La sursaturation de la solution est uniforme dans tout le système et, pour des densités de suspension relativement faibles ( $E/S > 5$ ) est indépendante de ce paramètre.

../...

*Dans les conditions d'hydratation de la conductimétrie, les termes de diffusion sont fixés par l'agitation du système et les paramètres géométriques relatifs à la poudre sont sans influence notable.*

Pour fixer les termes de diffusion en électrochimie, on a recours, d'une manière analogue, à des dispositifs d'électrode tournante.

On comprend alors que, pour une même série d'essais, les écarts de réactivité mis en évidence dans les conditions d'hydratation de la calorimétrie (pâte, faibles E/S, absence d'agitation) soient toujours plus importants, en valeur absolue, que les écarts correspondants détectés par conductimétrie (forts E/S et agitation).

*Il apparaît donc que l'étude de la réactivité des liants calciques doit également prendre en compte des phénomènes de cinétique physique, surtout dans les conditions de l'hydratation en pâte où le système n'est pas agité.*

La détermination des surfaces BLAINE des poudres (par la vitesse d'écoulement d'un fluide à travers elle) serait davantage représentative de la surface extérieure des grains, et des paramètres géométriques caractérisant l'état pulvérulent dont nous venons de montrer l'importance sur la réactivité. Dans le cas des liants calciques, on devrait donc préférer ce type de mesure à celui de la surface spécifique BET, à condition, bien sûr, qu'il se montre aussi fiable.

Les observations concernant les conditions même dans lesquelles est réalisée l'hydratation, nous serviront au chapitre suivant, à propos de la réactivité d'un autre liant calcique, l'aluminate monocalcique.

oooooooo



Chapitre 4 : ETUDE DE L'HYDRATATION DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE

L'étude approfondie des aluminates de calcium est liée au développement des industries des ciments alumineux qui ont certaines propriétés remarquables par rapport aux ciments classiques (Portland...) à base de silice.

Les ciments alumineux, découverts par J.BIED (99) en 1908 au laboratoire de la Société J. et A. PAVIN de LAFARGE, sont obtenus par cuisson à partir d'un mélange de calcaire et de bauxite. Leur prise est lente, mais leur durcissement est très rapide : après un jour, ils présentent déjà les 2/3 de leur résistance à un mois, et cette résistance est toujours supérieure à celle d'un ciment Portland. Il est clair qu'avec de telles qualités, ce type de ciment permettra la mise en place rapide d'ouvrages dont le taux de résistance du béton doit être élevé.

De plus, la présence d'alumine  $Al_2O_3$  permet l'utilisation de ces ciments alumineux, avec des agrégats judicieusement choisis, en tant que bétons réfractaires supportant des températures supérieures à  $1600^{\circ}C$ .

Ils présentent, en outre une bonne résistance aux eaux agressives chargées en sel (eau de mer par exemple).

Leur constituant principal est l'aluminate monocalcique, un spinelle de formule  $Ca Al_2 O_4$ , ou CA avec les notations usuelles des cimentiers que nous utiliserons dans la suite de ce travail, pour plus de commodité:

$$\begin{array}{lll} \left\{ \begin{array}{l} C \text{ pour } Ca O \\ A \text{ pour } Al_2 O_3 \end{array} \right. & \left\{ \begin{array}{l} H \text{ pour } H_2 O \\ S \text{ pour } Si O_2 \end{array} \right. & \left\{ \begin{array}{l} F \text{ pour } Fe_2 O_3 \\ \bar{S} \text{ pour } SO_4 \end{array} \right. \end{array}$$

Malgré l'intérêt industriel de ces questions, la formation et l'hydratation des aluminates de calcium ont été beaucoup moins étudiées que celles du Sulfate de calcium. Les connaissances acquises sur ces composés sont beaucoup plus fragmentaires et leur systématisation assez peu avancée. En plus de la complexité des systèmes physico-chimiques auxquels ils donnent lieu et du grand nombre de paramètres qui interviennent, leur étude se heurte à de nombreuses difficultés pratiques. La durée des essais d'hydratation limite par ailleurs la multiplication des expériences.

../...

Nous avons cherché à étendre à l'aluminate monocalcique les grands traits du mécanisme d'hydratation précédemment élaboré à propos du plâtre. Toutefois ce corps se prête mal à de grandes généralisations ; nous verrons en effet qu'il est pratiquement impossible de le préparer tout à fait pur, et son étude expérimentale est particulièrement délicate et laborieuse. Certains des phénomènes observés restant inexpliqués, nous n'avons pu parvenir à une synthèse aussi complète que dans le cas du Sulfate de Calcium. Nous avons pu cependant préciser un certain nombre de points qui devraient permettre de nouveaux développements dans l'étude de l'hydratation et de la réactivité de ces corps. Nous verrons successivement :

1°) - Influence de la température d'hydratation et, en fonction de celle-ci, de la granulométrie.

2°) - Etude des produits d'hydratation à différentes échéances.

3°) - Non reproductibilité des essais de calorimétrie.

4°) - Etude de l'hydratation par conductimétrie.

#### PRESENTATION GENERALE DE L'HYDRATATION DES ALUMINATES DE CALCIUM.

L'hydratation des aluminates de calcium conduit à la formation d'un certain nombre de composés hydratés (100 à 106). Des études relativement récentes ont porté sur la structure cristallographique de ces corps (107 à 109), ainsi que sur leur capacité d'adsorption du rayonnement infra-rouge (110 à 113).

Les principaux de ces composés hydratés sont :

. L'aluminate monocalcique hydraté  $\text{Ca O}, \text{Al}_2 \text{O}_3, 10\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{C}_1 \text{A H}_{10}$

dont la structure cristallographique pseudo-hexagonale n'est pas établie avec certitude,

. L'aluminate bicalcique hydraté  $2 \text{Ca O}, \text{Al}_2 \text{O}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{C}_2 \text{A H}_8$

. L'aluminate tetracalcique hydraté  $4 \text{Ca O}, \text{Al}_2 \text{O}_3, 13\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{C}_4 \text{A H}_{13}$   
tous deux de structure hexagonale,

. L'aluminate tricalcique hydraté  $3 \text{Ca O}, \text{Al}_2 \text{O}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{C}_3 \text{AH}_6$  de structure cubique.

Il faut citer encore un composé qui se forme avec une grande facilité en présence d'anhydrite carbonique, il s'agit du :

. monocarboaluminate hydraté  $3 \text{Ca O}, \text{Ca CO}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, 11 \text{H}_2\text{O}$

Les composés hexagonaux sont en fait métastables. Ils ont donc tendance à se transformer en  $\text{C}_3 \text{AH}_6$  cubique, seul aluminate hydraté stable du diagramme chaux-alumine-eau. (cf. figure 20). Cette transformation est d'autant plus rapide que la température et la pression de vapeur d'eau sont plus élevées. Dans certaines conditions, cette "conversion des hexagonaux" s'accompagne d'une diminution des propriétés mécaniques des ouvrages en béton de ciments alumineux,

ce qui limite sérieusement leur domaine d'utilisation. De ce fait, l'étude de cette transformation continue de faire l'objet d'un grand nombre de travaux (114 à 129)).

Les conditions de formation et d'existence de ces composés hydratés (stables et métastables) sont rassemblées dans le diagramme Chaux-Alumine-Eau (130 à 132) (cf. figure 20 d'après (130)). P. LHOPITALLIER en 1960, a établi une synthèse de la bibliographie sur ce sujet (133).

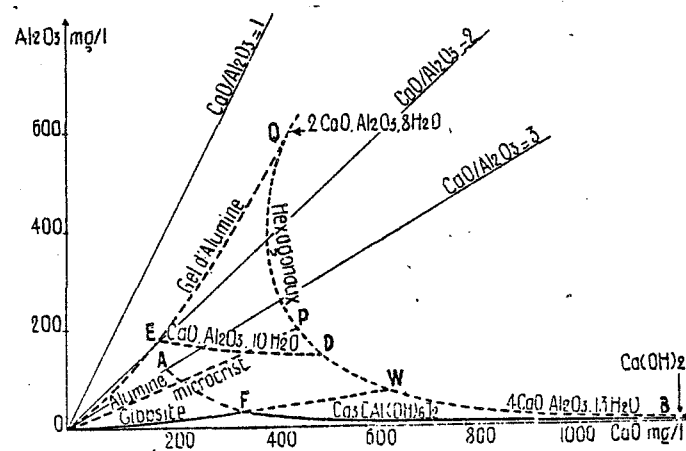


Figure 20 : Système  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  à  $21^\circ\text{C}$



## 1°) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE D'HYDRATATION DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE.

### Préparation et caractérisation de l'aluminate monocalcique utilisé.

L'aluminate monocalcique est préparé par réaction solide-solide à haute température, à partir d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  (réactifs purs "Carlo Erba" pour analyse).

Les deux réactifs sont mélangés dans le rapport stoechiométrique  $\text{Ca/Al} = 0,5$  pendant 24 heures dans un mélangeur rotatif à billes. Le mélange pulvérulent, légèrement tassé, est cuit pendant 6 h à l'air à  $1360^\circ\text{C}$ , température légèrement inférieure à celle de l'eutectique (103). Après cuisson, l'échantillon est broyé à  $\phi < 100 \mu$  puis repassé au mélangeur pendant 24 h et recuit pendant 6 h à  $1360^\circ\text{C}$ . L'opération est répétée ensuite une 3ème fois.

Le produit final est broyé à  $\phi < 100 \mu$  puis tamisé dans un appareil "ALPINE" (134) qui sépare deux fractions granulométriques :  $40\mu < \phi < 100\mu$  et  $\phi < 40\mu$ .

### -Diffraction des rayons X.

La technique de diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser les produits de cuisson obtenus selon ce protocole de préparation. La première cuisson conduit à un mélange d'aluminate monocalcique CA et d'aluminates  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  et  $\text{CA}_2$ . On observe aussi la présence d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de chaux  $\text{CaO}$  résiduelles. Le produit de deuxième cuisson contient encore du  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  résiduel. A l'issue de la troisième cuisson, le produit final est du CA presque pur, avec cependant des traces de  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  résiduel qui apparaissent en diffraction X.

### -Spectrométrie d'absorption Infra-rouge.

Les spectres d'absorption I.R réalisés sur les produits de cuisson à 6, 12 et 18 h mettent en évidence une évolution vers un état de cristallisation marqué du produit final.

### -Surface spécifique.

Les valeurs des surfaces spécifiques, déterminées par la méthode B.E.T. sont respectivement de  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  pour la fraction  $40/100\mu$  et  $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$  pour celle inférieure à  $40\mu$ .

../...

-Répartition granulométrique.

La répartition granulométrique de ces deux fractions a été déterminée au moyen d'un granulomètre à laser "CILAS". Elle est exprimée ici en pourcentages cumulés : (cf. figure 21 et tableaux ci-dessous).

Fractions Tranches granulométriques	1	2
	.<40 $\mu$	40 <.<100 $\mu$
.<1 $\mu$	0%	0%
.<1,5 $\mu$	0	0
.<2 $\mu$	4,9	3,9
.<3 $\mu$	4,9	4,4
.<4 $\mu$	5,6	4,4
.<6 $\mu$	6,0	4,4
.<8 $\mu$	10,1	4,4
.<12 $\mu$	14,6%	5,4%

Fractions Tranches granulométriques	1	2
	.<40 $\mu$	40 <.<100 $\mu$
.<16 $\mu$	25,5%	6%
.<24 $\mu$	52,4	6
.<32 $\mu$	79,2	6
.<48 $\mu$	100	19,6
.<64 $\mu$	100	48,1
.<96 $\mu$	100	91,1
.<128 $\mu$	100	100
.<192 $\mu$	100%	100%

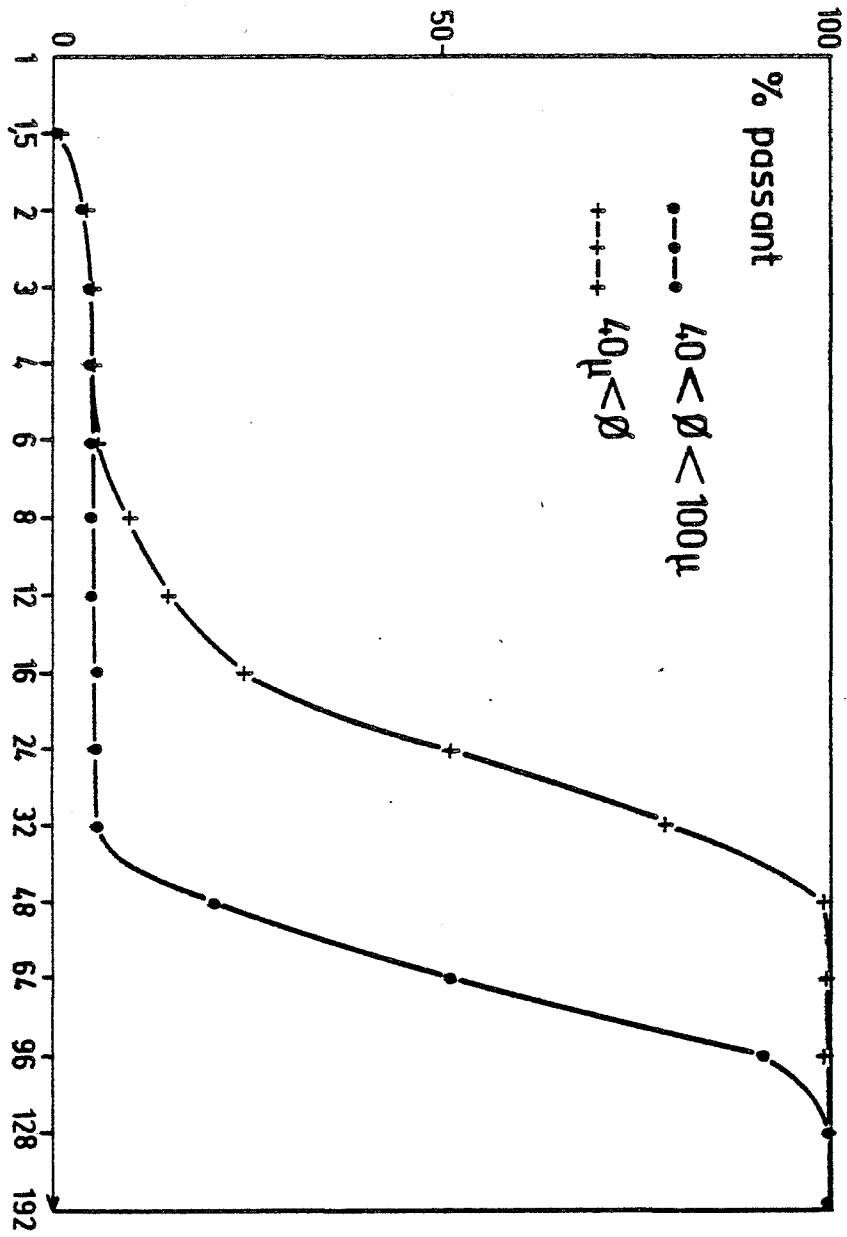


Figure 21 : RÉPARTITION GRANULOMÉTRIQUE DES FRACTIONS

-Thermoluminescence.

Le composé préparé peut encore être caractérisé par sa thermoluminescence artificielle (après irradiation aux U.V.) qui apparaît sous forme d'un pic intense dont le maximum se situe à 284 K (pour une montée en température de 70 K/mn environ) (cf figure 22). Le pic qui apparaît aux très basses températures est consécutif à l'utilisation d'un liquide volatil (éthanol en l'occurrence) pour réaliser un étalement uniforme de la poudre d'aluminate sur le porte-échantillon.

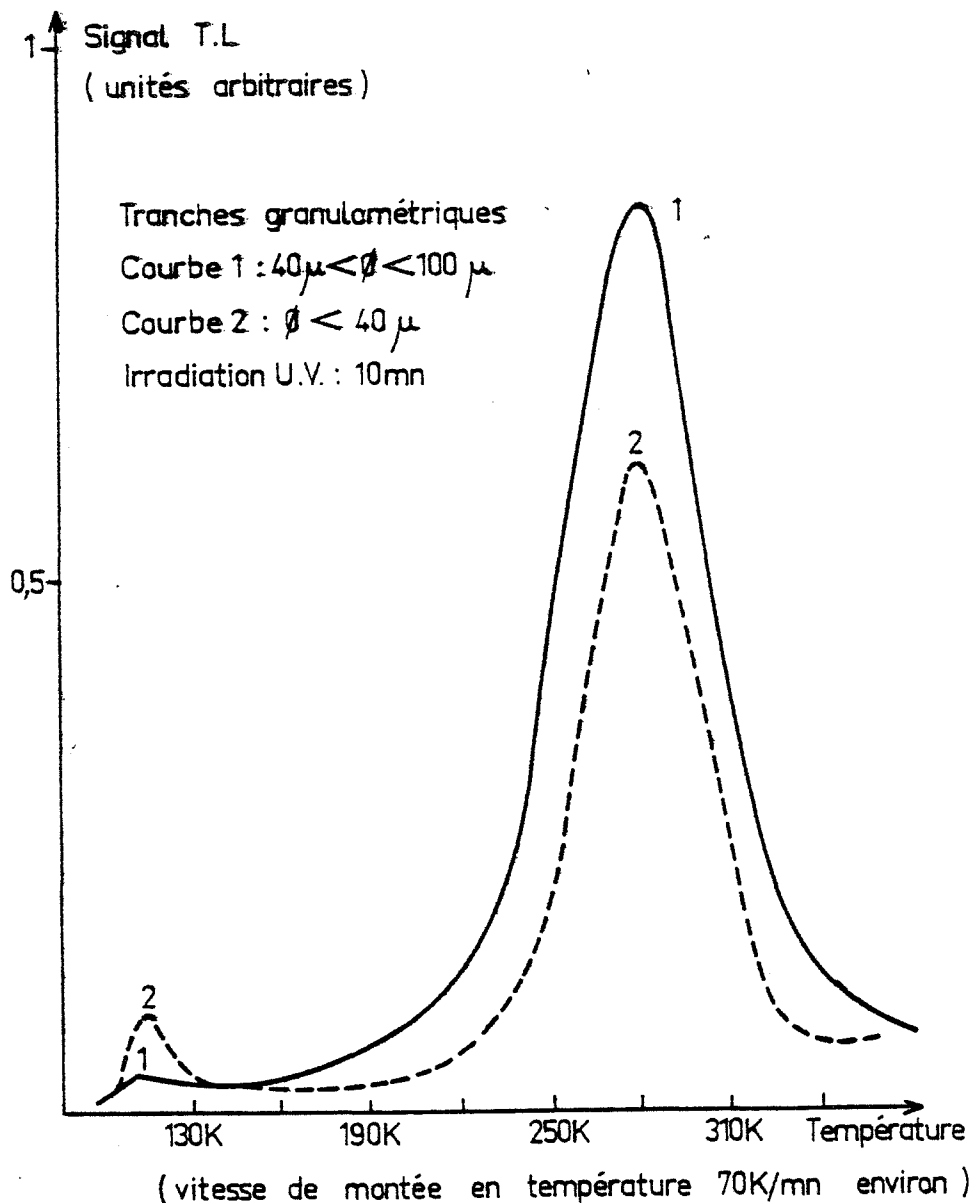


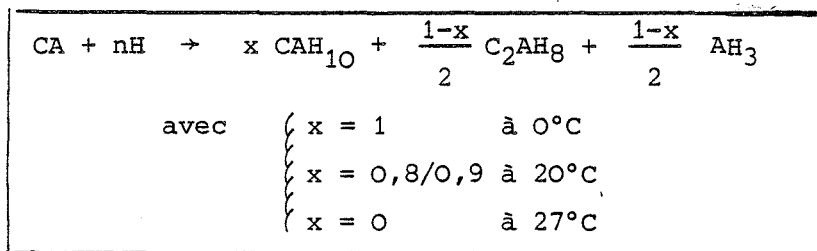
Figure 22 : CARACTÉRISATION DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE  
PAR THERMOLUMINESCENCE

### Influence de la température sur la cinétique d'hydratation de CA.

Il est maintenant bien connu (135 à 137) que les produits d'hydratation de CA aux courtes échéances, diffèrent suivant la température :

- . à basse température ( $\theta < 15^{\circ}\text{C}$ ), il se forme  $\text{CAH}_{10}$  ;
  - . à température élevée ( $\theta > 35^{\circ}\text{C}$ ) on obtient  $\text{C}_2\text{AH}_8$  et de la gibbsite ;
  - . à température ambiante ( $20-25^{\circ}\text{C}$ ) se forment simultanément  $\text{CAH}_{10}$  et  $\text{C}_2\text{AH}_8$ .
- Ces deux hydrates se transforment ensuite lentement en  $\text{C}_3\text{AH}_6$ .

Cette réaction chimique complexe peut être schématisée de la manière suivante :



Notre travail a porté sur l'influence de la température sur la cinétique de cette réaction. Cette cinétique de réaction est déterminée ici par le suivi en microcalorimétrie isotherme, du dégagement de chaleur qui accompagne l'hydratation. Elle est caractérisée par les échéances de temps auxquelles apparaissent sur le thermogramme, le maximum ( $t_m$ ) et le début ( $t_o$ ) de l'effet thermique principal qui suit la Période de Latence (athermique) caractéristique de tous les liants calciques.

Nos essais de microcalorimétrie isotherme à différentes températures ont été réalisés avec des prises d'essai de 500 mg et un rapport d'hydratation de 1. Les résultats obtenus avec le montage calorimétrique de KARMAZSIN-MURAT(9) et l'appareil commercial "ARION" sont concordants.

Ils montrent que la vitesse d'hydratation de CA qui augmente avec la température jusqu'à  $17^{\circ}\text{C}$ , passe ensuite par un minimum à  $27^{\circ}\text{C}$ , pour croître à nouveau avec celle-ci au delà de ce seuil (cf figure 23).

a) L'allure des courbes de la figure 23 est donc caractéristique de l'aluminate monocalcique pur et ne peut être imputable à la présence de phases étrangères comme le silicate bicalcique, contrairement à ce qui a été avancé récemment (135). Cette évolution de la cinétique d'hydratation avec la température a d'ailleurs été signalée par d'autres auteurs utilisant d'autres moyens d'expérimentation (mesure de temps de prise à l'aiguille de Vicat (120) ou mesures dilatométriques (138)), tant dans le cas de l'aluminate monocalcique pur que pour des ciments alumineux commerciaux.

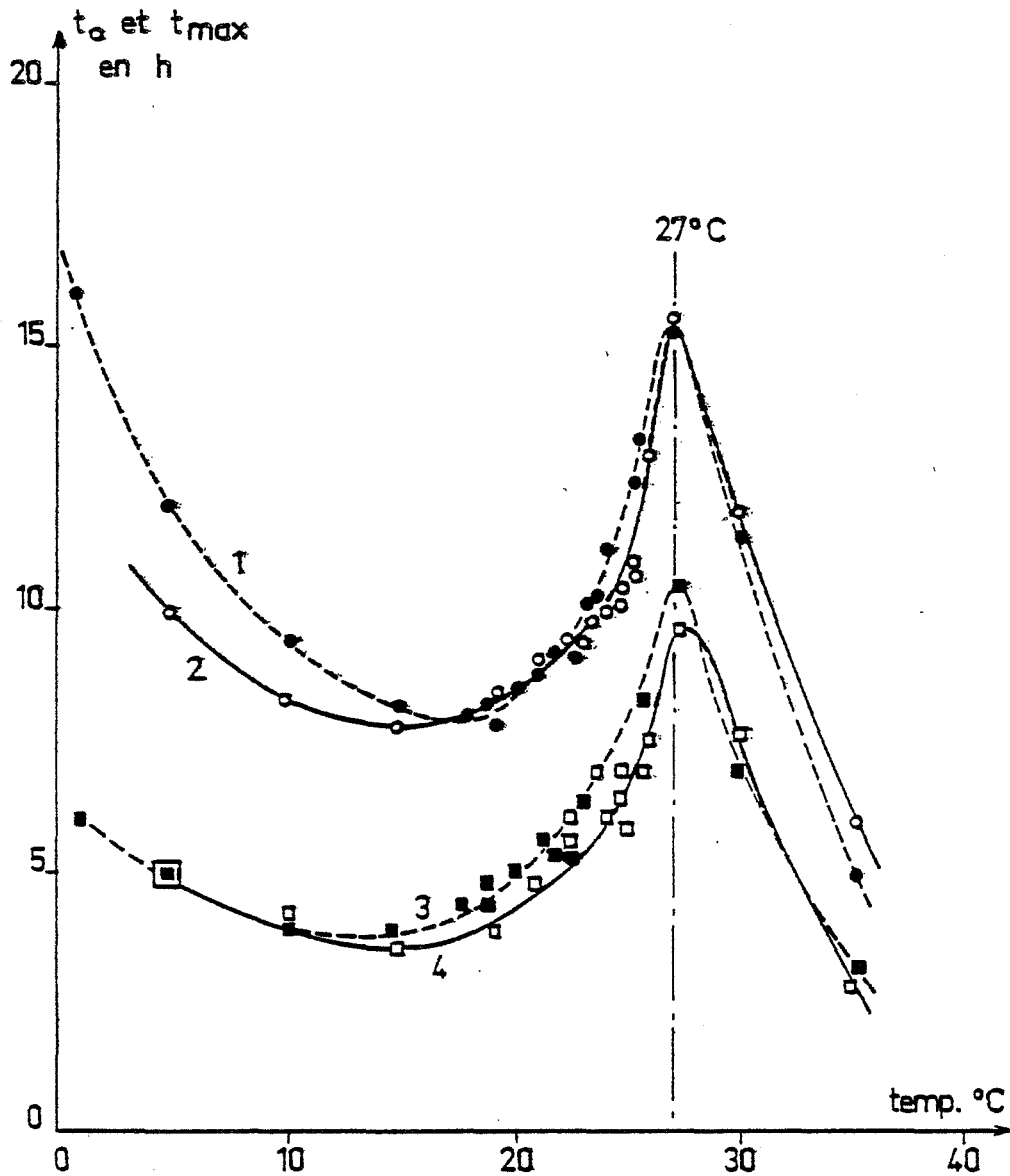


Figure 23 : VARIATION DE  $t_0$  (courbes 3 et 4) ET DE  $t_{max}$  (courbes 1 et 2) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE  
 Les courbes 1 et 3 (points noirs) sont relatives à la fraction granulométrique  $< 40 \mu$ ,  
 Les courbes 2 et 4 (points blancs) à la fraction  $40/100 \mu$

b) La nature des phases formées par hydratation a été déterminée par diffraction X dans des délais assez brefs (quelques heures) avant que ne se manifeste la transformation des hydrates hexagonaux en hydrate cubique.

- Les parties décroissantes de la courbe de vitesse qui apparaissent à basses et hautes températures, correspondent respectivement à la formation des produits d'hydratation  $\text{CAH}_{10}$  et  $\text{C}_2\text{AH}_8$  seuls (128).

- Dans la partie croissante, obtenue pour des températures intermédiaires  $17^\circ\text{C} < \theta < 27^\circ\text{C}$ , ces deux hydrates se forment simultanément.

Ces deux réactions de formation ne peuvent être considérées comme indépendantes puisque dans la zone de transition elles s'entraînent mutuellement pour donner un effet thermique unique. Suivant la température, la part relative de chacune de ces réactions varie progressivement, et l'effet thermique lié à l'hydratation d'ensemble est retardé de plus en plus, jusqu'à venir se placer sur la courbe de la cinétique d'hydratation en  $\text{C}_2\text{AH}_8$  seul. La formation de quantités croissantes de  $\text{C}_2\text{AH}_8$  entraîne ainsi un ralentissement de la réaction de formation de  $\text{CAH}_{10}$ .

c) Le maximum ( $t_m$ ) et le début ( $t_0$ ) de l'effet thermique suivent des évolutions similaires (cf. figure 23).

Il faut noter, toutefois, qu'aux basses températures, le pic d'hydratation est beaucoup plus étalé. Cela se traduit, par des périodes athermiques à basse température relativement courtes (5 h à  $5^\circ\text{C}$  au lieu de 7 h pour celle obtenue à  $25^\circ\text{C}$ ), pour des échéances du maximum de l'effet thermique (supérieures à 10 h) pourtant comparables (cf. figure 24).

### Influence de la granulométrie du CA sur sa réactivité.

Dans la partie décroissante de la courbe de vitesse correspondant aux températures où le seul hydrate formé est  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , les particules fines  $\phi < 40\mu$  sont plus réactives que celles de la fraction granulométrique supérieure  $40\mu < \phi < 100\mu$ . Dans cette zone des températures d'hydratation élevées, l'influence de la granulométrie du CA sur sa réactivité a donc le même effet que dans le cas du Sulfate de Calcium (cf. chapitre II, paragraphe 8°).

Par contre, dans la zone des basses températures et des températures intermédiaires, la fraction granulométrique plus fine (cf figure 23) est notablement moins réactive que la tranche  $40\mu < \phi < 100\mu$ . L'écart atteint dépasse 2 h à  $25^\circ\text{C}$  et est encore plus important avec d'autres préparations de CA comportant des traces de  $\text{CA}_2$  résiduel (à la place de celles de  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) ; dans ce cas, (cf figure 25), le temps d'hydratation à  $25^\circ\text{C}$  des fines  $\phi < 40\mu$  par rapport aux grosses  $40\mu < \phi < 100\mu$  est multiplié par 1,7 et atteint 24 heures pour le maximum de l'effet thermique.

.../...

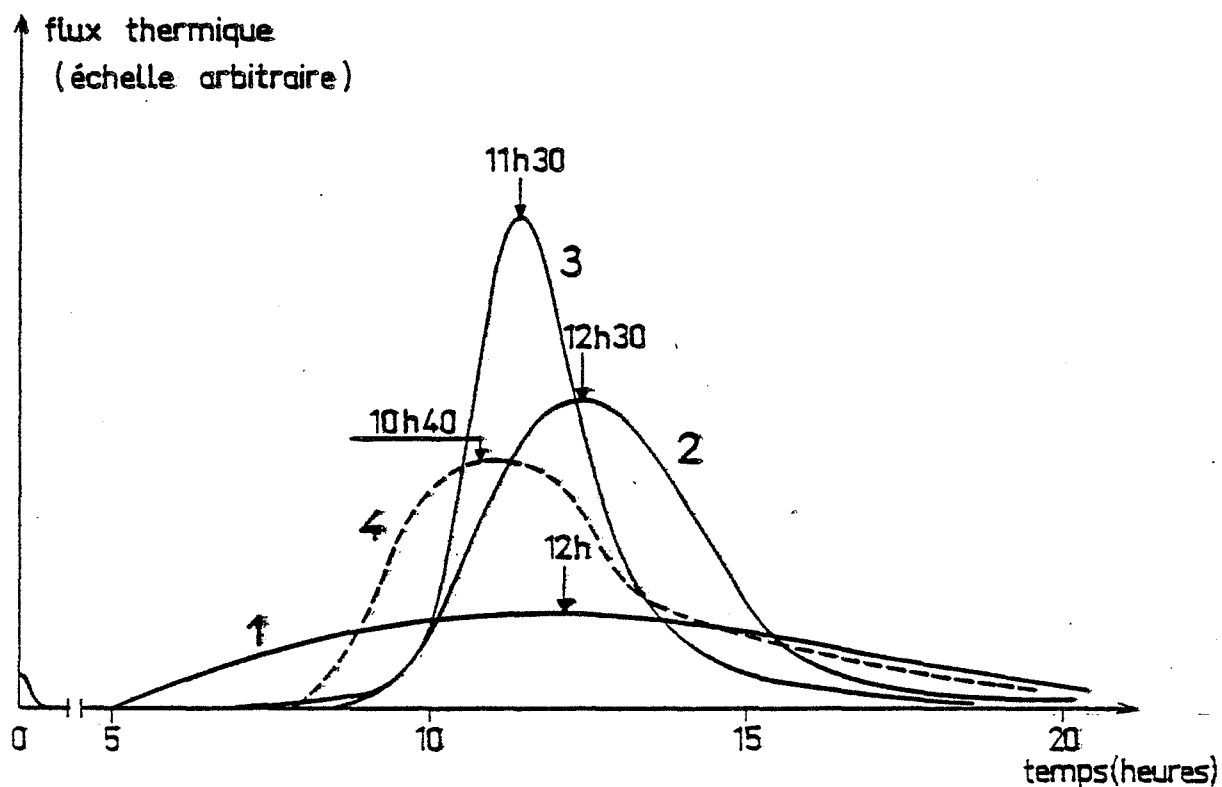


Figure 24

COURBES CALORIMÉTRIQUES D'HYDRATATION DE L'ALUMINATE  
MONOCALCIQUE A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES :

Courbes 1, 2, et 3 : fraction  $< 40 \mu\text{m}$  respectivement à  $5^\circ\text{C}$ ,  
 $25,6^\circ\text{C}$ , et  $30^\circ\text{C}$

Courbe 4 : fraction  $40/100 \mu\text{m}$  à  $25,6^\circ\text{C}$



# HYDRATATION EN CALORIMÉTRIE

( $E/S = 1$ , pas d'agitation,  $25^\circ\text{C}$ )

Fractions granulométriques  
d'une même préparation de CA  
(contenant des traces de  $\text{CA}_2$  résiduel)

- fraction ①:  $\emptyset < 100\mu$
- fraction ②:  $\emptyset < 40\mu$
- fraction ③:  $40\mu < \emptyset < 100\mu$
- ④ et ④' { 50% fraction ②  
+  
50% fraction ③

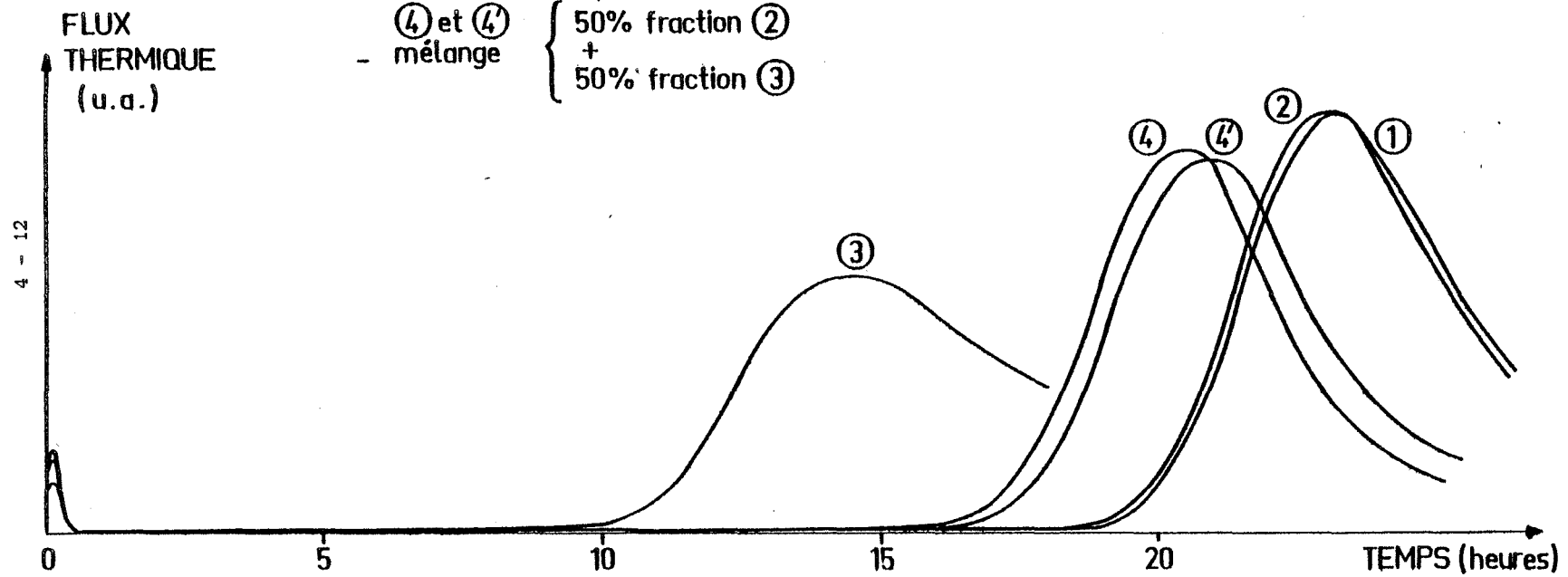


Figure 25 : INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE DU CA

Cette inversion de réactivité entre les grosses et les fines particules, surprenante quand on se limite à une seule température d'hydratation, pourrait être liée à la formation de l'hydrate  $CAH_{10}$  puisqu'on ne l'observe que dans la zone de température où cette réaction a lieu (soit seule jusqu'à  $17^{\circ}C$ , soit en concurrence avec la formation de  $C_2AH_8$  dans la gamme de  $17$  à  $27^{\circ}C$ ).

*Quelles peuvent être les causes de ce phénomène ?*

Pour des ciments Portland à base de silice, on arrive quelquefois (140) à mettre en évidence des différences de composition entre tranches granulométriques. Dans notre cas, des analyses de phase très précises par diffraction X avec des temps de comptage très longs n'ont pas permis de déceler d'éventuelles différences de composition entre les fines et les grosses particules, issues d'une même préparation d'aluminate monocalcique.

De plus, malgré la différence de taille des grains qui les composent, ces deux classes granulométriques ( $\phi < 40\mu$  et  $40 < \phi < 100\mu$ ) présentent des surfaces spécifiques voisines (respectivement  $0,1$  et  $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) quelle que soit la préparation de CA considérée.

On observe encore, par ailleurs, qu'en mélange, fines et grosses ne s'hydratent pas séparément, chacune à leur vitesse propre, mais donnent un pic d'hydratation unique qui se déplace suivant la proportion dans laquelle elles sont mélangées. Les produits non tamisés ( $\phi < 100\mu$ ) sur lesquels on sépare généralement plus de 80% de fines ( $\phi < 40\mu$ ) ont des temps d'hydratation voisins de ces dernières. Un mélange à 50% de grosses ( $40\mu < \phi < 100\mu$ ) et de fines ( $\phi < 40\mu$ ) donne un temps d'hydratation intermédiaire (cf figure 25).

Ainsi, il existe une zone de température ( $\theta < 27^{\circ}C$ ) dans laquelle les fines particules d'aluminate monocalcique retardent l'hydratation des plus grosses.

Nous manquons d'éléments pour aller plus loin dans l'interprétation de ce phénomène. On remarque simplement qu'il paraît lié à la réaction de formation de  $CAH_{10}$  dans cette zone.

Au dessus de  $27^{\circ}C$  par contre, dans la zone de formation de  $C_2AH_8$  seul, on retrouve le même comportement que dans le cas du Sulfate de Calcium : les fines particules sont plus réactives que les grosses.

.../...

2°) ETUDE DES PRODUITS D'HYDRATATION A 25°C POUR DIFFERENTES  
ECHEANCES.

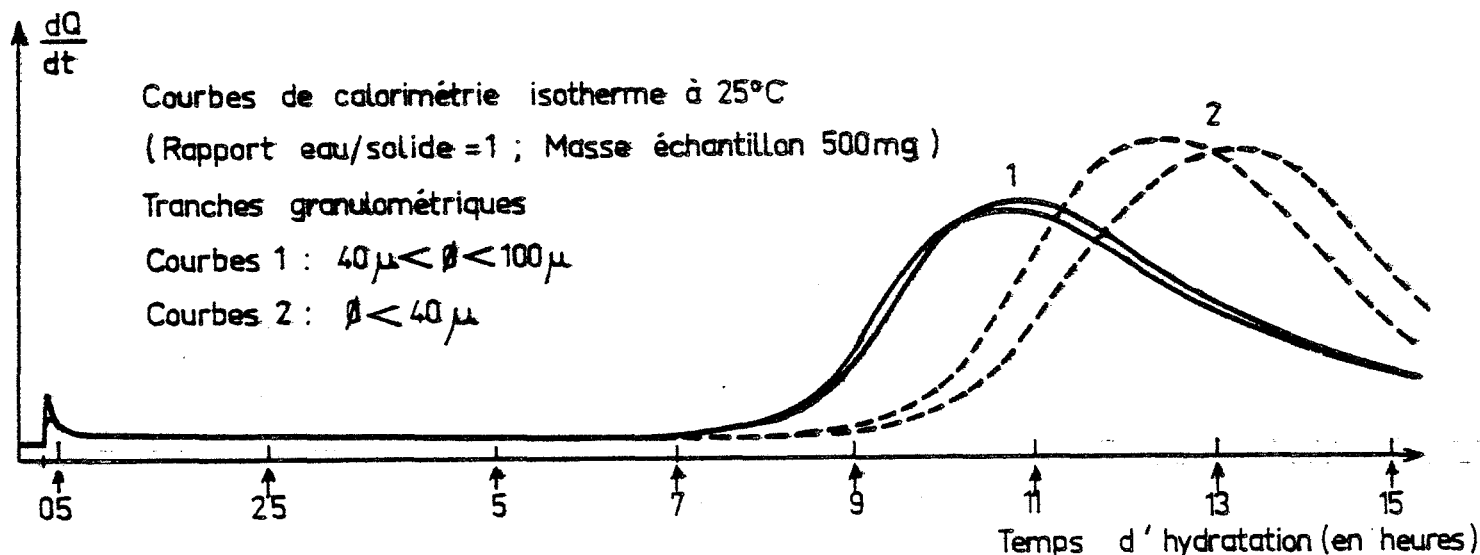


Figure 26: HYDRATATION DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE  
 (Préparation de CA contenant des traces de  $C_{12}A_7$  résiduel)

La courbe calorimétrique à 25°C de la fraction 40/100μ (cf. figure 26) de la préparation de CA précédemment caractérisée (cf paragraphe 1°), permet, par sa bonne reproductibilité, de définir les échéances de la cinétique de réaction auxquelles vont être étudiés les produits d'hydratation ; à savoir : 30 mn ; 2 h 30 mn ; 5 h ; 7 h ; 9 h ; 11 h ; 13 h et 15 h.

Stoppage de la réaction d'hydratation.

Pour étudier les produits d'hydratation à une échéance choisie, il est nécessaire de stopper la réaction d'hydratation.

Pour cela, dans un premier temps, on sépare le solide de l'eau dans lequel il est immergé. Mais, l'aluminate pouvant continuer à réagir avec l'eau retenue dans les interstices de la poudre, on extrait habituellement cette eau résiduelle à l'aide d'un solvant organique dans lequel elle est miscible (acétone, alcool, éther, ...). Le solvant est ensuite séparé de la phase solide et entraîne l'eau résiduelle qui s'est mélangée à lui. La forte volatilité du solvant assure en même temps le séchage de la poudre.

.../...

L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'on ne peut être certain qu'elle ne modifie pas le solide étudié. En effet, elle est susceptible, dans le même temps, de déshydrater partiellement d'éventuels produits de réaction, en particulier aux faibles échéances, où ils sont très probablement mal cristallisés. Ainsi, on ne sait si on doit attribuer la non-détection de produits d'hydratation dans la Période de Latence, à la réaction elle-même ou à un traitement de séchage trop poussé.

Soit  $t_m$  la durée d'hydratation du CA lorsque cette réaction n'est pas stoppée. Pour minimiser les modifications du solide que peut apporter un traitement de séchage, nous proposons de ne retenir que les protocoles opératoires qui conservent les échéances d'hydratation ; c'est à dire que l'hydratation ayant été stoppée et le solide séché à l'échéance  $t_e$ , ce dernier remis en présence d'eau, dans le même rapport d'hydratation et à la même température, devra reprendre et terminer son hydratation dans le temps  $(t_m - t_e)$ . Il faut bien entendu que les échéances d'hydratation du CA considéré soient reproductibles. On observe ainsi deux éventualités suivant les modes de stoppage utilisés, et différentes variantes de séchage. Soit le traitement adopté est insuffisant et le produit stoppé termine son hydratation dans un temps inférieur à  $(t_m - t_e)$ . Soit au contraire, le temps  $(t_m - t_e)$  est dépassé lorsque le traitement est trop poussé (ce dernier cas semble être celui du stoppage à l'acétone, pourtant le plus couramment utilisé.)

Nous n'avons pas pu faire d'essais vraiment systématiques sur cette question qui pourrait constituer à elle seule un sujet d'étude. Il faudrait d'ailleurs pour augmenter la sensibilité de la méthode, choisir un CA dont l'hydratation soit assez longue (Période de Latence supérieure à 15 h) et en même temps bien reproductible. Nous avons pu toutefois, grâce à ce procédé, sélectionner l'éthanol comme solvant d'extraction de l'eau résiduelle. Il nous a permis également, parmi différentes variantes, de définir précisément un protocole opératoire.

#### - Protocole opératoire de stoppage de l'hydratation -

A l'échéance choisie, l'eau d'hydratation est aspirée à la seringue. Le solide est alors dispersé dans de l'éthanol (qualité R.P.). Le solvant est ensuite éliminé, toujours par aspiration. L'opération est répétée deux fois avec l'éthanol puis deux fois encore avec un mélange 1/1 éthanol-éther éthylique. Aux échéances supérieures à 9 h, le solide commence à présenter une certaine cohésion, sans atteindre des résistances trop élevées. Sa dispersion

.../...

dans l'éthanol nécessite toutefois, alors, une action mécanique (à l'aide d'une spatule).

Le produit est ensuite séché, soit par passage à l'étuve sous air pendant 6 h à 40°C, soit par vide primaire dynamique pendant 2 heures dans un dessiccateur.

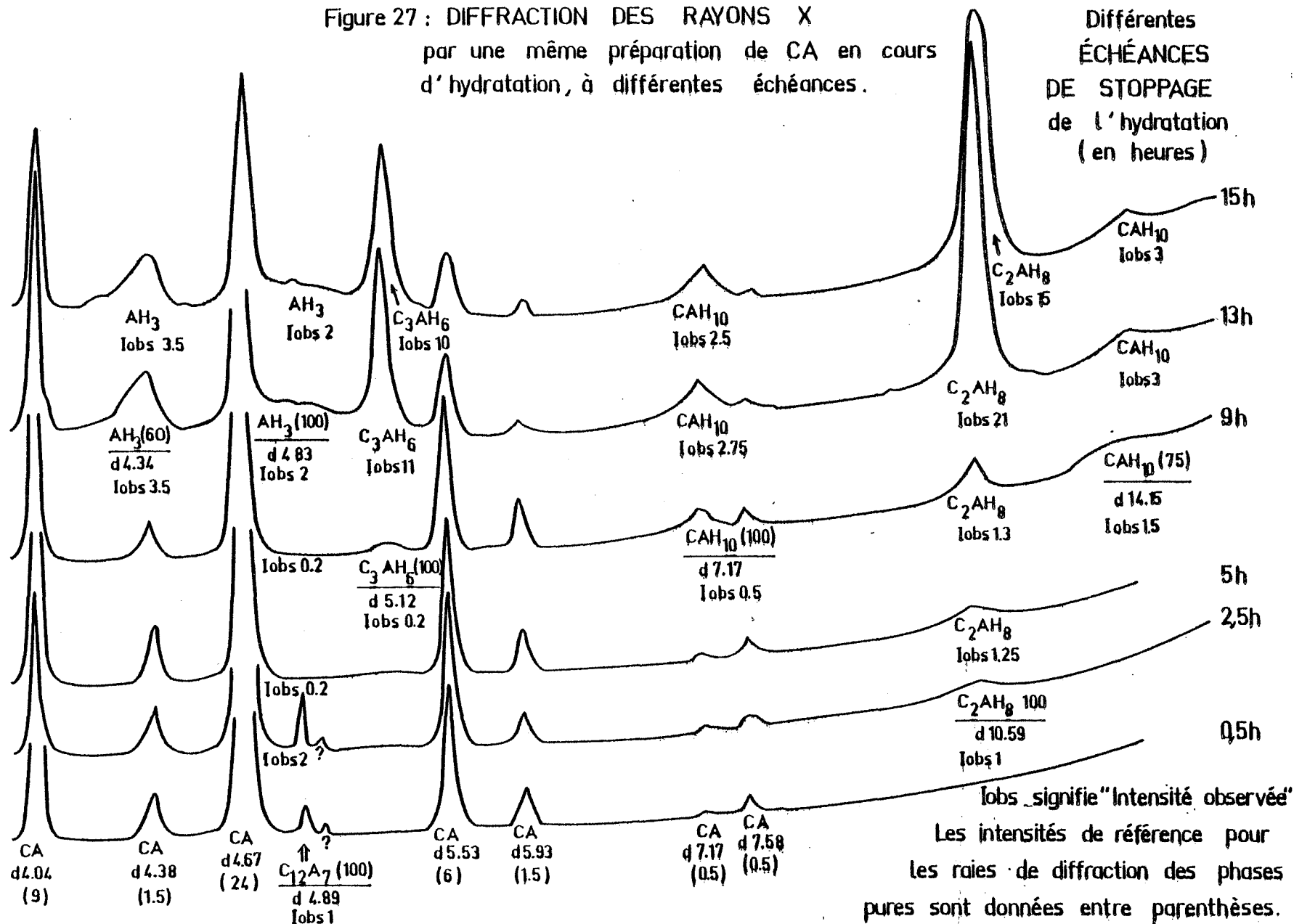
Contrairement à ce que nous avons pensé initialement (41), il ne semble pas que le mode de séchage soit responsable de l'échec d'un certain nombre d'essais. Nous les attribuons plutôt à présent au mode d'aspiration du liquide de stoppage. En effet, un certain nombre d'observations semblent montrer que les composés hydratés migrent dans le surnageant ou adhèrent aux parois du réacteur. Suivant la profondeur à laquelle est réalisé le pompage de l'eau d'hydratation puis du solvant de stoppage, ces produits peuvent être plus ou moins évacués avec le liquide au cours de l'aspiration. Pour la mise en évidence expérimentale des premiers produits d'hydratation, il importe donc de préciser les moindres détails du mode de stoppage adopté. La définition d'un tel protocole opératoire n'est pas un problème d'intérêt secondaire, il s'agit au contraire d'une de ces questions pratiques de première importance dans le cas de l'étude de l'hydratation du CA.

#### Résultats des analyses par diffraction X et analyse thermique différentielle.

Les produits d'hydratation apparaissent très nettement au delà de l'échéance de 7 h : à 9 h on observe les 2 raies principales de  $C_2AH_8$  et plus faiblement celles de  $CAH_{10}$ . L'échantillon hydraté est cependant, comme tous ceux examinés aux échéances supérieures, contaminé par le monocarboaluminate. L'intensité des raies les plus intenses de  $C_2AH_8$  croît avec la durée de l'hydratation alors que l'intensité des raies caractéristiques de  $CAH_{10}$  et du monocarboaluminate hydraté reste constante. A l'échéance de 11 h, on décèle aussi la présence de gibbsite.

L'échéance d'apparition des premières traces d'hydrate (en l'occurrence  $C_2AH_8$  hexagonal caractérisé par sa raie la plus intense (0001) à  $d=10,5 \text{ \AA}$ ) a été difficile à mettre en évidence. Avec une installation de diffraction X particulièrement sensible et des temps de comptage élevés (13 sec. par pas de  $0,1^\circ$  d'angle), cette raie, bien que très élargie, peut être décelée dès l'échéance de 2 h 30 mn. A ces faibles angles de diffraction, il faut en outre que la poudre soit très bien étalée sur toute la largeur balayée par le faisceau de rayons X (cf figure 27). Là encore l'observation de tels phénomènes tient à des détails pratiques d'expérimentation particulièrement exigeants.

Différentes  
ÉCHÉANCES  
DE STOPPAGE  
de l'hydratation  
(en heures)



Les expériences d'Analyse Thermique Différentielle ont été réalisées sur des prises d'essai de 10 mg avec des montées en température de 10°C/min. Elles confirment les résultats de diffraction X. Elles permettent en outre (*cf. figure 28*), de mettre en évidence par son pic endothermique à 80°C (103-141 à 146), l'apparition de gel d'alumine dès l'échéance de 2 h 30, ce qui n'est pas détectable par diffraction X et par spectrographie I.R. Ce petit pic, présent dès les premières minutes du séchage sous-vide, ne peut être attribué ici (147) à une hydratation ultérieure par de "l'eau résiduelle non éliminée par le séchage".

L'élargissement du pic de diffraction X de  $C_2AH_8$  et la détection en A.T.D. d'alumine hydratée sous forme de gel, montrent que les produits d'hydratation ainsi mis en évidence dans la Période de Latence sont certainement mal cristallisés ou sous forme de particules de très petite taille. En outre, ils sont peu stables et disparaissent en quelques semaines au cours de leur conservation dans des récipients hermétiquement fermés. Un phénomène analogue a été observé à propos du stoppage de l'hydratation du Sulfate de Calcium (147).

La présence de ces produits d'hydratation dans la Période de Latence a été confirmée dans le cadre d'essais inter-laboratoires. Leur détection ne se limite pas à la seule préparation de CA qui a été étudiée ici. Nous avons pu aussi disposer de CA, d'origine différente, synthétisé à plus haute température (1550°C) et comportant comme autre aluminat résiduel des traces de  $CA_2$  et non plus de  $C_{12}A_7$ . Son hydratation beaucoup plus longue (Période de Latence de 18 h) a été stoppée suivant le protocole opératoire précédemment décrit. Là aussi, quoique plus difficilement, il a été possible d'observer les mêmes produits d'hydratation dans la Période de Latence.

#### CONCLUSION.

*Le protocole opératoire de stoppage de l'hydratation adopté ici permet donc la mise en évidence de produits d'hydratation dans la Période de Latence. Il s'agit de  $C_2AH_8$  mal cristallisé ou sous forme de particules de très petite taille, ainsi que de Gel d'Alumine hydraté. Ces premiers produits d'hydratation paraissent peu stables.*

La mise en évidence de produits d'hydratation dans la Période de Latence entre bien dans le cadre de la conception cinétique de compétition entre la dissolution et la précipitation que nous avons proposée précédemment pour l'hydratation des liants calciques, à travers l'étude du Sulfate de Calcium.

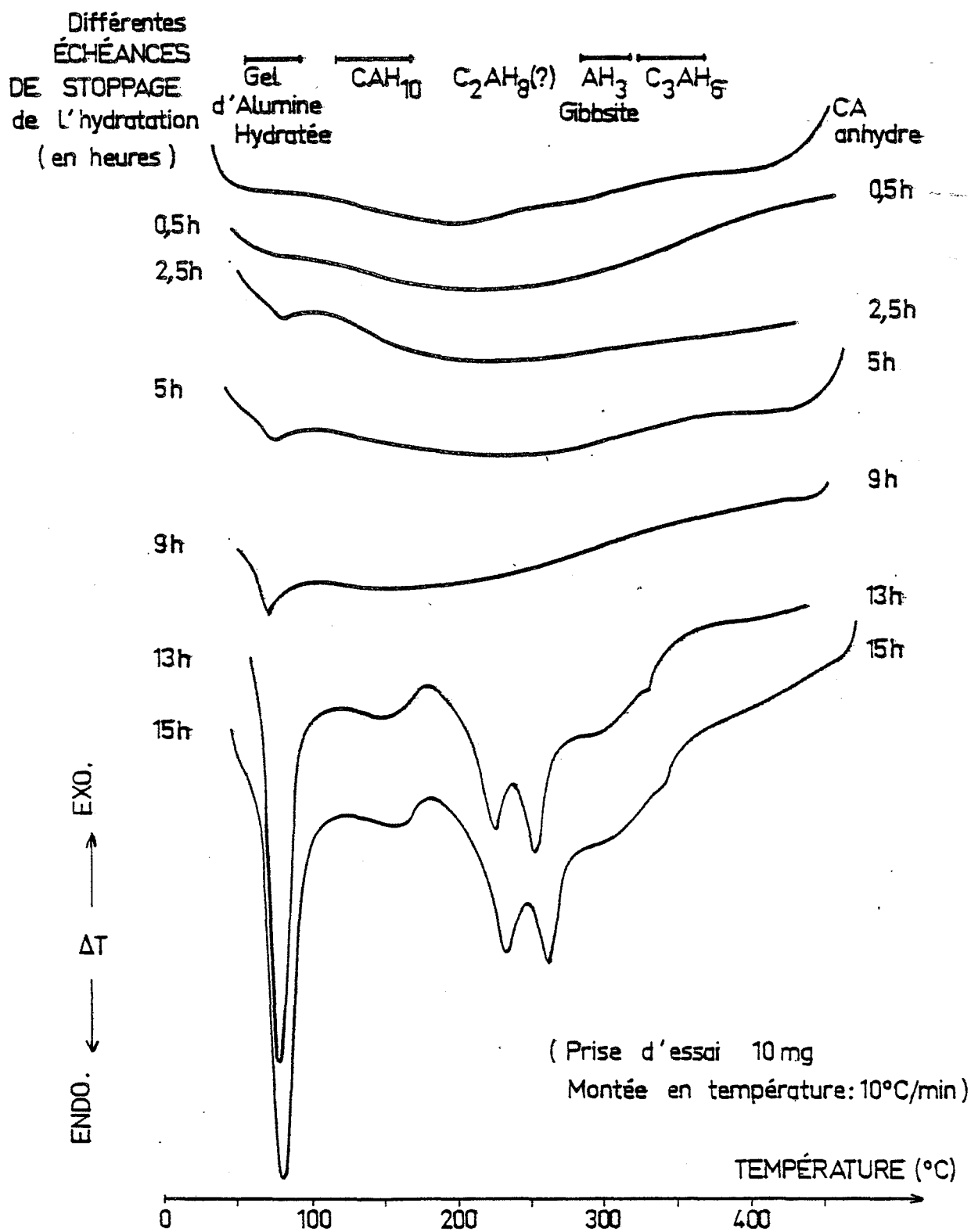


Figure 28 : ANALYSES THERMIQUES DIFFÉRENTIELLES  
sur une même préparation de CA en cours d'hydratation,  
à différentes échéances.



### 3°) NON-REPRODUCTIBILITE DES ESSAIS D'HYDRATATION EN CALORIMETRIE

Actuellement d'usage courant, la microcalorimétrie isotherme en tant que méthode de suivi de la cinétique d'hydratation des liants calciques a été introduite par CALVET lui-même en collaboration avec LONGUET (36). DE TOURNADRE (37) a poursuivi l'étude de l'hydratation des aluminates de calcium par cette méthode mais semble avoir rencontré des difficultés dues à la non-reproductibilité des essais. LONGUET signale par ailleurs (148) cette difficulté dans le cas de l'hydratation de l'aluminate monocalcique (nous avons déjà rencontré ce problème au paragraphe 2°).

*Deux prises d'essai de la même préparation de CA, dans des conditions d'hydratation identiques, n'ont pas le même temps d'hydratation, ni des périodes de latence de même durée. Pourtant, tous les paramètres fixés par l'expérimentateur ont dans les deux cas des valeurs égales (masse, rapport d'hydratation, etc).*

Au cours de notre travail, nous nous sommes heurtés longtemps à cette difficulté, qui rend vaine toute étude sérieuse de la réactivité de l'aluminate monocalcique vis à vis de l'eau par cette méthode expérimentale. Ceci est d'autant plus surprenant que, dans les mêmes conditions, la cinétique d'hydratation du Sulfate de Calcium est bien reproductible et qu'apparemment celle du ciment Portland à base de silicates de chaux le serait aussi.

Nous avons cherché à déterminer le ou les paramètres qui, à notre insu, n'étaient pas fixés dans nos conditions opératoires. La solution que nous avons finalement trouvée au terme d'une investigation d'autant plus laborieuse que les essais d'hydratation sont longs, n'est pas sans incidence sur l'idée qu'on peut se faire du mécanisme d'hydratation.

#### 3.1. Influence de la nature du produit sur la reproductibilité.

La non-reproductibilité de la cinétique d'hydratation de l'aluminate monocalcique est un phénomène général (quoique à des degrés divers) quelles que soient l'origine et la température de cuisson des préparations considérées. On l'observe aussi bien avec des produits synthétisés au laboratoire que sur du SECAR commercial, mélange co-cuit de CA et de CA<sub>2</sub>. Le ciment alumineux (qui contient aussi de la Silice et du Fer) serait le seul à échapper à cette caractéristique ( nous ne l'avons pas nous-mêmes expérimenté).

../...

Les variations autour du temps d'hydratation moyen, pour une même préparation et dans des conditions opératoires identiques, prennent des proportions importantes. Pour des produits qui s'hydratent en une quinzaine d'heures et qui généralement contiennent des traces de  $C_{12}A_7$ , elles dépassent rarement 30%. Par contre, pour des préparations comportant des traces de  $CA_2$  et qui atteignent à température ordinaire des temps d'hydratation de l'ordre de 24 h, il n'est pas rare que les écarts dépassent les 100% de cette durée d'hydratation. Les écarts de reproductibilité sont donc d'autant plus importants que le temps d'hydratation est long, non seulement en valeurs absolues mais encore en valeurs relatives par rapport à cette durée d'hydratation.

### 3.2. Influence des conditions d'hydratation sur la reproductibilité.

La dispersion des résultats n'est pas affectée par les variations des conditions dans lesquelles est réalisée l'hydratation dans cette méthode expérimentale de calorimétrie (masse de la prise d'essai allant de 125 mg à 1 g, rapport Eau/Solide variant de 0,4 à 2).

On peut craindre cependant, que la cellule de réaction en acier inoxydable ne soit polluée d'un essai à l'autre, par des traces de produit hydraté qui auraient adhéré fortement aux parois au cours de l'hydratation précédente, et que le nettoyage à l'acide chlorhydrique dilué n'aurait pas complètement éliminées.

Si, d'autre part, la force du nettoyage à l'acide augmente les parois de la cellule de réaction en acier inoxydable sont attaquées et, malgré les nombreux rinçages, peuvent contaminer ensuite par des traces de chlorure l'hydratation suivante. Nous avons alors eu recours au dispositif décrit au chapitre II utilisant des fonds de tube à essai en verre pour y effectuer la réaction d'hydratation. Ce fond de tube est renouvelé à chaque opération. Le contact thermique avec la cellule en acier inox est assuré par du Mercure. L'adoption de ce dispositif a été une première étape dans l'amélioration de la reproductibilité des essais mais ne permet pas à elle seule une fiabilité complète.

### 3.3. Influence de la température sur la reproductibilité.

On remarque encore qu'à 25°C, on se situe dans la partie fortement croissante de la courbe de vitesse d'hydratation en fonction de la température (cf paragraphe 1°). Pour un écart de température de 0,5°C seulement, le temps d'hydratation varie de plus de 2 heures. Pourtant, la régulation de température du bloc calorimétrique oscille de moins de 0,1°C autour de la valeur de la consigne (quand la température du local reste inférieure de quelques degrés). .../...

Pensant alors que la non-reproductibilité des essais pouvait provenir de la superposition dans cette zone de transition, des 2 réactions de formation de  $\text{CAH}_{10}$  et  $\text{C}_2\text{AH}_8$  dont la proportion pourrait varier de manière importante en fonction d'écart minime de température, nous avons effectué des essais d'hydratation à 20 et à 35°C. Les variations du temps d'hydratation pour des conditions opératoires identiques y apparaissent de la même façon.

Nous avons ensuite observé que, par rapport au Sulfate de Calcium, l'aluminate monocalcique est un produit qui se mouille mal. Si l'on fait tomber doucement une goutte d'eau sur du CA étalé dans un verre de montre, celle-ci met un certain temps à mouiller la poudre. Les propriétés de tension superficielle du CA sont encore mises en évidence lorsqu'on le mélange à de l'eau dans un bécher et qu'il a tendance à garder emprisonnées des bulles d'air. Sur la base des observations précédentes, on peut craindre qu'à certains moments il y ait "mottage" de la poudre qui créerait ainsi des conditions locales venant perturber l'ensemble du processus d'hydratation. Plutôt que d'injecter l'eau d'hydratation au même endroit de la prise d'essai et de lui laisser le soin ensuite de se répartir, nous avons préféré entre chacune des microimpulsions de la seringue d'injection (*cf chapitre II*) faire tourner celle-ci sur elle-même de façon à arroser autant que cela était possible toute la surface de la prise d'essai. L'adoption de cette manière de procéder n'a pas sensiblement amélioré la reproductibilité des essais. Toujours dans l'idée de favoriser le contact eau-solide et prenant le parti de rompre l'équilibre thermique du bloc calorimétrique par son ouverture, nous avons tenté alors de gâcher la pâte, manuellement durant quelques minutes, juste après l'injection d'eau dans celle-ci. Toutes ces tentatives sont restées sans effet.

#### 4.4. Influence de la granulométrie sur la reproductibilité.

Le fait de séparer des tranches granulométriques a immédiatement amélioré la reproductibilité des essais d'hydratation. Il est apparu alors que non seulement l'hydratation des fines particules ( $\phi < 40\mu$ ) n'était pas reproductible en elle-même, mais encore que ces fines particules venaient perturber l'hydratation des fractions granulométriques supérieures. Il n'est pas rare par exemple que l'effet thermique correspondant à l'hydratation des fines particules soit composé de la superposition de deux pics et à ce titre présente deux maxima de hauteurs inégales.

Les moyens classiques de tamisage (tables vibrantes) se sont révélés insuffisants pour séparer des plus grosses ces fines particules qui, dans la

../...

plupart des cas, représentent 80% du total. Le seul moyen efficace pour les séparer complètement et arriver à des fractions granulométriques pour lesquelles l'hydratation est vraiment reproductible à 5% près, est d'utiliser une tamiseuse à circulation d'air du type "ALPINE" (134-149). Les courbes d'hydratation présentées au paragraphe 2° (*figure 24*) montrent les écarts qui existent pour les deux fractions granulométriques  $40\mu < \Phi < 100\mu$  et  $\Phi < 40\mu$  ainsi séparées. La figure qui suit montre la dispersion des résultats obtenus avec la même préparation avant tamisage (*cf. figure 29*). Encore s'agit-il d'une de ces préparations à hydratation rapide pour lesquelles les écarts ne sont pas très importants.

#### 4.5. Discussion.

Plutôt que la nature du produit, c'est donc sa répartition granulométrique qui est la cause de la plus ou moins grande reproductibilité de son hydratation.

Ainsi, pour une même préparation, suivant le mode de broyage utilisé, nous avons obtenu dans un cas un produit dont la cinétique d'hydratation est bien reproductible, et dans l'autre cas des durées d'hydratation variables.

- Dans le premier cas, le broyage est effectué en plusieurs temps en ne reprenant pour l'opération suivante que la partie du solide qui ne passe pas au travers des mailles de  $100\mu$  du tamis.

- Dans le second cas, le solide est broyé en totalité jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucun refus au tamis de  $100\mu$ .

Dans ce deuxième mode de broyage, les particules inférieures à  $100\mu$  continuent à être broyées pendant toute la durée de l'opération et la répartition granulométrique ainsi obtenue comporte certainement une plus forte proportion de particules ultra-fines.

Si la non-reproductibilité est fonction de la répartition granulométrique, n'y aurait-il pas à ce niveau des variations d'une prise d'essai à l'autre ? Leur masse de 250 ou 500 mg est suffisamment importante par la population des grains qui la constituent pour que statistiquement la répartition granulométrique soit constante entre prélèvements dans une même préparation. Pour la même raison, la moyenne des variations de composition que peuvent présenter ces grains entre eux, sera la même d'un échantillon à l'autre.

Comment expliquer alors que cette non-reproductibilité soit liée à la présence de très fines particules ?.

HYDRATATION EN CALORIMÉTRIE  
( $E/S = 1$ , pas d'agitation,  $25^{\circ}\text{C}$ )

(Préparation de CA comportant des  
traces de  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  résiduel)

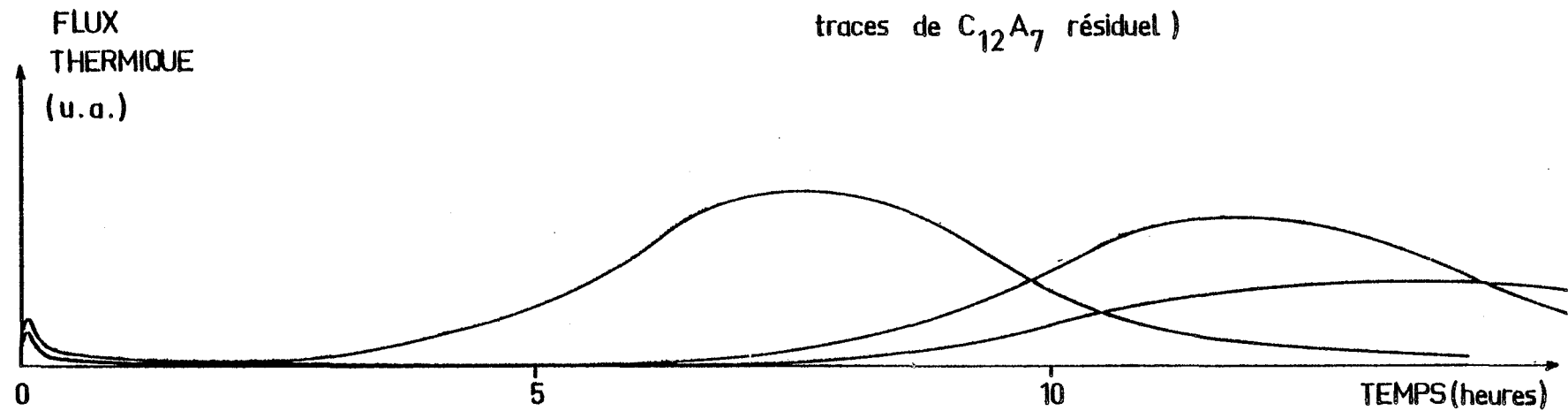


Figure 29 : EXEMPLE DE LA NON-REPRODUCTIBILITÉ DE LA CINÉTIQUE D'HYDRATATION DU CA  
(Produit NON-TAMISÉ)

Au terme d'une recherche où beaucoup d'autres possibilités ont été envisagées, le seul moyen qui nous a permis d'obtenir des essais d'hydratation vraiment reproductibles a été de séparer efficacement ces très fines particules. Cette opération laisse des grains calibrés, donc présentant des espaces intergranulaires relativement bien réguliers. Ceci laisse à penser que le paramètre qui n'était pas fixé était précisément la géométrie de la poudre et du système réactionnel. Des grains calibrés ne peuvent guère s'accoler les uns aux autres ou se tasser au delà d'un certain seuil. Par contre, des prises d'essai ayant une répartition granulométrique seulement bornée supérieurement  $\phi < 100\mu$  ou  $\phi < 40\mu$  et comportant une certaine proportion de particules ultra-fines, peuvent différer entre elles (ou d'un endroit à l'autre) par le tassement des grains entre eux, c'est à dire par la dimension des espaces intergranulaires qu'elles comportent.

Dans les essais de calorimétrie cités ici et réalisés avec le microcalorimètre ARION, le fond de tube à essai en verre utilisé comme cellule de réaction a un diamètre de 16 mm. D'autres essais ont été réalisés avec un deuxième microcalorimètre dont nous disposons (*cf chapitre II*) dont les cellules de réaction, toujours en verre, ont un diamètre de 8 mm seulement. Du fait même de la géométrie de ce deuxième réacteur, la prise d'essai est disposée suivant une plus grande épaisseur (et est surmontée aussi par une plus grande hauteur de surnageant liquide - Nous avons pris la précaution de vérifier que le fond se mouillait bien et rapidement). Dans cette configuration, ne serait-ce que sous son propre poids, au cours des opérations de mise en place de la cellule, le produit se trouve inévitablement plus ou moins tassé. Les variations à ce niveau sont certainement plus importantes que dans le premier cas, où la poudre est répartie sur une surface plus grande. Avec ce deuxième dispositif réactionnel, nous avons toujours obtenu, pour les mêmes produits, des essais beaucoup moins reproductibles qu'avec les cellules de réaction plus larges. Ce fait même nous a fait renoncer à employer ce deuxième appareil alors qu'il aurait pu nous permettre de multiplier les essais d'hydratation dont la durée unitaire limite considérablement l'étude qu'on peut en faire. Nous y voyons une confirmation de l'importance des paramètres fixant la géométrie du système réactionnel sur la réactivité d'une poudre, dans les conditions de l'hydratation en pâte.

#### 4°) ETUDE DE L'HYDRATATION DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE PAR CONDUCTIMETRIE

La non-reproductibilité des essais de calorimétrie nous a amené à développer une autre technique expérimentale de suivi de l'hydratation, la conductimétrie électrique. L'application de cette technique au cas de l'aluminate monocalcique et les résultats obtenus sont exposés dans les sous-paragraphe 4-2 et 4-3. Il faut auparavant préciser les conditions dans lesquelles nous avons synthétisé les CA de réactivités différentes nécessaires à cette étude (*sous paragraphe 4-1*).

##### 4.1. Préparation du CA.

La plupart des résultats précédents (*paragraphe 1°*, *2°* et *3°*) ont été obtenus avec le CA dont la préparation et la caractérisation ont été présentées au début du premier paragraphe. Leur généralisation nous a cependant obligé à faire référence à d'autres CA de réactivités différentes. La non-reproductibilité de l'hydratation dans les essais de calorimétrie amène par ailleurs à s'interroger sur la possibilité d'obtenir un aluminate monocalcique vraiment pur. Toutes ces questions nous ont également conduit à envisager les problèmes posés par la synthèse du CA.

##### 1°) Préparation du CA par Réaction Solide-Solide entre la chaux et l'alumine.

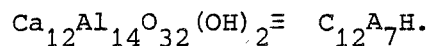
C'est ce procédé qui a permis à l'origine la synthèse et la découverte (99) des différents aluminates de chaux et qui est utilisé industriellement pour les fabriquer. On peut encore obtenir l'aluminate monocalcique par fusion de ces mêmes mélanges d'Alumine et de Chaux (ou de Calcite), ainsi que par déshydratation de  $CAH_{10}$ .

L'avènement de la technique de diffraction des rayons X a permis de nouveaux développements dans l'étude de cette réaction Solide-Solide (151 à 157). Citons en particulier les travaux de AUDOUZE (165) et de DE KEYSER (166 à 169). Des études plus récentes encore (170) utilisent l'Analyse Thermique Différentielle à haute température (171) pour déterminer le mécanisme de réaction.

Le but poursuivi dans les premiers travaux (100-101-158 à 164) était essentiellement la détermination du diagramme de phase  $CaO - Al_2O_3$ . Plusieurs points restent cependant mal connus. L'aluminate  $C_{12}A_7$ , en particulier, ne se formerait qu'en présence de traces d'humidité dans l'atmosphère du four

.../...

et n'aurait de place véritable que dans un diagramme ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-H}_2\text{O}$ . Certains (173 à 176) attribuent à des groupes ioniques OH la stabilisation de la structure de ce corps dont la composition s'écrirait :



D'autres (172) trouvent qu'il contient de l'oxygène en excès par rapport à la stoechiométrie 12 (CaO), 7 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Dans la première hypothèse, le diagramme de phase  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  en atmosphère sèche présenterait un point eutectique entre  $\text{C}_3\text{A}$  et CA à  $1360^\circ\text{C}$  (cf figure 30). Par ailleurs, la fusion de CA à  $1602 \pm 5^\circ\text{C}$  serait incongrue.

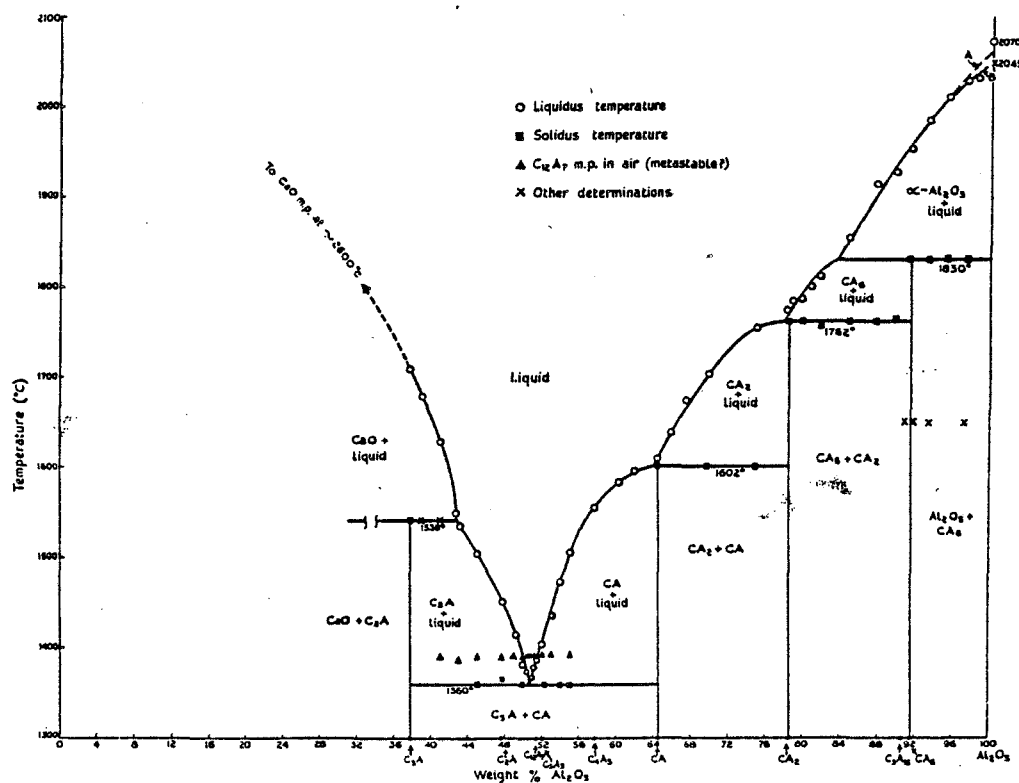


Figure 30: SYSTEME  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  EN ATMOSPHERE EXEMPTÉ D'HUMIDITÉ

## 2°) Mode opératoire.

Des différentes études de la réaction Solide-Solide, Chaux-Alumine à haute température ( $1400^\circ\text{C}$  environ), il découle qu'on ne peut synthétiser par ce moyen un CA véritablement pur. Il contient inévitablement des traces d'un des produits intermédiaires de la réaction, qui sont d'autres aluminates de composition  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  et  $\text{CA}_2$ .



Il peut y avoir à cela plusieurs raisons :

- Un certain nombre de contraintes pratiques empêchent d'obtenir des degrés d'avancement atteignant l'unité. Il faut supposer alors que le CA ainsi synthétisé est sous ou sur-stoechiométrique en fonction de la composition du second aluminat qui se forme en traces en même temps que le CA.
- Il est inévitable aussi qu'au cours de la préparation, un peu de mélange soit perdu dans les opérations de transvasement, ou par volatilisation dans le four. De ce fait, il est très difficile, dans la pratique, de conserver, du début à la fin de la préparation, la chaux et l'alumine exactement dans le rapport stoechiométrique fixé lors de la pesée des réactants.

Ces préoccupations ont présidé à la définition de notre mode opératoire. Nous avons cherché à obtenir un degré d'avancement aussi poussé que possible et à mélanger aussi intimement qu'on le pouvait les deux réactifs solides. On sait, en effet, (177) que le degré d'avancement d'une réaction Solide-Solide dépend en grande partie du nombre de contacts qui existent entre grains.

Par ailleurs, nous avons évité toute opération de transvasement avant que le mélange intime des réactants ne soit réalisé.

#### . Choix des Réactants.

Notre choix s'est plus particulièrement porté sur les caractéristiques de l'Alumine, composé relativement inerte d'un point de vue chimique. Sachant que l'alumine  $\beta$  est très peu réactive, nous avons préféré une alumine basse teneur en soude (moins de 0,05%). Il s'agit d'une alumine  $\alpha$  (RHONE-POULENC LS 20) dont la calcination à relativement basse température (1250°), laisse espérer par ailleurs qu'elle garde encore une certaine réactivité. Sa surface spécifique (8 à 10 m<sup>2</sup>/g) de valeur moyenne réalise un compromis entre les grandes surfaces de contact et la tendance à l'agglomération des particules qui en est la contre partie.

Le carbonate choisi est très pur lui aussi (qualité R.P.E. "Carlo Erba"). La chaux vive obtenue par décarbonatation d'un produit déjà très divisé aura certainement une surface spécifique élevée.

L'alumine est au préalable desséchée quelques heures sous air dans un four à 850°C et le carbonate dans un autre four à 400°C. Ces deux produits, après refroidissement au dessiccateur, sont pesés dans la proportion stoechiométrique  $C/A = 1$  ou  $\frac{Ca}{Al} = 0,5$  pour une masse totale de 15 g  $\pm$  1 mg.

../...

### . Mélange des deux poudres.

Cette opération est à la fois très délicate et très importante quand il s'agit comme ici de poudres très fines. En effet le nombre de contacts entre les grains de chacune des deux poudres et l'homogénéité du mélange en dépendent en grande partie. Nous avons pu observer en particulier que les différents mélanges à sec de ces deux poudres (même au moyen d'un appareil "TURBULA") sont très notablement imparfaits. Pour obtenir un mélange homogène, la mise en suspension des poudres en milieu liquide est un moyen efficace à recommander.

Les réactifs étant peu solubles, le plus simple est d'utiliser l'eau que semble en outre bien dissocier les agrégats entre grains d'une même poudre. On pourrait utiliser aussi des solvants organiques volatils (acétone, méthanol,...) et même l'azote liquide. Pour favoriser encore la dispersion des agrégats et le mélange intime des deux poudres, nous avons réalisé cette opération dans la jarre de broyage (en Carbone de Tangstène) d'un broyeur planétaire et, dans un deuxième temps, cobroyé en milieu liquide (assez étendu) les deux réactifs pendant quelques minutes. L'eau est ensuite évaporée sous agitation constante de la suspension, de façon à éviter d'éventuelles ségrégations par décantation. Ce mélange en milieu liquide, outre qu'il réalise un bon contact entre les deux poudres, élimine tout collage sur les parois avant mélange, ce qui ne manque pas d'arriver dans les opérations à sec, quelles qu'elles soient. Les deux prises d'essai sont ainsi mélangées en totalité et de manière uniforme. Si de petites quantités sont perdues ou restent collées au cours des opérations ultérieures de transvasement, on peut espérer que le rapport C/A n'en sera pas affecté puisqu'il s'agira alors d'un mélange homogène de Chaux et d'Alumine.

En effectuant le mélange par une mise en suspension en milieu liquide, nous retrouvons les conditions dans lesquelles est réalisée industriellement cette opération dans le procédé par "voie humide". La dispersion des agrégats entre particules solides doit encore pouvoir être améliorée en ajoutant des produits tensio-actifs qui agissent en de très faibles proportions. (Ces derniers (Produits dispersants "COULTRONICS") sont d'ailleurs utilisés dans ce but. dans la technique expérimentale de comptage des particules "COULTER-COUNTER"). De nature organique, ils seraient ensuite éliminés par combustion au cours de l'opération de décarbonatation qui suit.

### . Décarbonatation.

Le mélange pulvérulent ainsi obtenu est ensuite disposé dans une nacelle en platine, et porté à 1000°C sous air dans un four, pendant 1 heure 30 mn environ. Cette opération est destinée à décomposer le carbonate en chaux vive.

.../...

La décarbonatation in situ assure une répartition encore meilleure de la chaux vive dans le mélange pulvérulent, et accroît encore ses possibilités de contact avec l'alumine.

### Pastillage.

Là encore, cette opération est destinée à assurer pour la cuisson le plus grand nombre possible de contacts entre grains des deux réactifs. Sur le plan pratique cependant, elle se révèle très délicate. En effet, l'alumine  $\alpha$ , produit très abrasif, est, dans notre cas, introduite sous forme d'une poudre très fine, et provoque des grippages fréquents de la matrice à pastiller.

Ce problème a été résolu par la conception et l'utilisation d'une matrice en 4 parties que l'on peut facilement démonter lors de l'opération de mise en forme de la poudre (carottes d'environ 5 cm de long pour 15 mm de diamètre). La pression appliquée est d'environ 2,5 tonnes/cm<sup>2</sup>.

### Cuisson.

La carotte placée dans une nacelle en platine, elle-même disposée dans un tube en alumine, est alors portée à haute température pour provoquer la réaction à l'état solide entre la chaux et l'alumine. Dans la mesure où l'on recherche un degré d'avancement aussi poussé que possible, la température de cuisson est aussi élevée que le permet la technologie du four utilisé. Avec des résistors en Carbure de Silicium, on peut opérer jusqu'à 1450°C. La durée des paliers à cette température de cuisson est d'environ 6 h, non compris une montée en température très progressive d'environ 2 heures. A l'issue de cette cuisson à l'air, l'alimentation est brusquement arrêtée et le four se refroidit naturellement compte-tenu de son inertie thermique. La carotte solide que l'on retire est alors d'une grande dureté et présente un retrait important par rapport à ses dimensions initiales.

Concassée, broyée, elle peut être repastillée à nouveau pour une deuxième ou une troisième cuisson. Après ces cuissons supplémentaires, elle n'atteint pas une compacité aussi élevée qu'après la première et est alors relativement friable. Ces cuissons supplémentaires à 1450°C ne font progresser que très faiblement le degré d'avancement de la réaction solide-solide. A titre d'exemple, pour une préparation contenant des traces de  $CA_2$  résiduel, le rapport des pics principaux de diffraction X ( $CA_2$  par rapport à CA) passe ainsi de 1 à 0,5% seulement. Compte-tenu de la difficulté pratique et de la longueur de ces opérations de préparation, une seule cuisson de 6 h est généralement suffisante.

En suivant ce mode opératoire, nous avons obtenu diverses préparations de CA et, en faisant varier les proportions de Chaux et d'Alumine à la pesée, différents aluminates. Ces produits ont été utilisés ensuite pour nos différents essais d'hydratation, en particulier en conductimétrie.

#### 4. 2. Application de la méthode de conductimétrie au suivi de l'hydratation du CA.

##### Tracé des Courbes de WELLS.

Il est possible d'observer l'avancement de la réaction à travers la concentration en ions de l'eau d'hydratation. Cette méthode de suivi de l'hydratation donne lieu à l'établissement de courbes de concentration de la solution en fonction du temps, appelées courbes de WELLS (43). On effectue, à intervalles réguliers, des prélèvements de la solution sur lesquels on procède à une analyse chimique des espèces dissoutes. On observe ainsi des paliers de sursaturation de plusieurs heures qui finissent, comme pour le Sulfate de Calcium, par retomber au niveau fixé par l'équilibre de solubilité des produits finaux.

De telles études ont été plus particulièrement développées par BARRET et Coll. (44-45). Elles ont montré en particulier, que l'eau d'hydratation, une fois séparée par filtration de la phase solide, reste sursaturée pendant plusieurs heures et suit la même évolution qu'en présence du CA solide (178-179). La similitude des évolutions en l'absence et en présence du solide initial, met en évidence l'existence de la germination homogène dans le processus d'hydratation de l'aluminate monocalcique. Toutefois, quand la phase solide est présente, rien ne prouve qu'il s'agit du seul mode de germination effectif.

L'intérêt de cette méthode est de déterminer très précisément la concentration de chacune des espèces chimiques en solution et de permettre ainsi le suivi du rapport C/A en solution au cours de l'hydratation. On a pu montrer ainsi que ce rapport C/A en solution varie au cours de l'hydratation de l'aluminate monocalcique (180-181), alors que le rapport

$$\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{SO}_4^{2-}} = 1$$

reste constant au cours de l'hydratation du Sulfate de Calcium. L'inconvénient majeur de cette méthode semi-continue est qu'elle nécessite, pour chaque tracé de courbe, un nombre très important d'analyses.

.../...

### Méthode de Conductimétrie Electrique.

En enregistrant la conductibilité électrique de la suspension, on compte de la même façon tous les porteurs de charge en solution, et on reste dans l'ignorance de leurs proportions relatives. On dispose toutefois ainsi d'une méthode de suivi en continu, dont la facilité de mise en oeuvre permet de multiplier les essais. Cette méthode, à la fois globale et simplifiée, sans avoir la rigueur de la précédente, vient la compléter. Il faudra bien entendu rester prudent au niveau de l'interprétation, puisque, dans le cas de l'aluminate monocalcique, on peut obtenir la même conductivité électrique avec des rapports C/A en solution différents.

La durée du palier de sursaturation donne une mesure de la réactivité de l'aluminate monocalcique dans les conditions d'hydratation de la conductimétrie. Cette hydratation se prolongeant plusieurs heures, il faut éviter l'évaporation partielle de l'eau d'hydratation et sa recondensation sur le couvercle du vase de mesure, ces phénomènes étant loin d'être négligeables.

Pour cela, le vase dans lequel plonge la cellule de conductimétrie (cf chapitre 2 et figure 5), est placé dans un caisson dont la température est supérieure de plusieurs degrés à celle du système réactionnel (25°C). Cette température est maintenue constante par la circulation d'un liquide thermorégulé dans la double enveloppe du vase de mesure .

### Non-Reproductibilité des essais de Conductimétrie dans le cas du CA.

Malgré cette précaution, l'hydratation du CA dans les conditions de la conductimétrie, n'est pas non plus reproductible. Comme pour la calorimétrie, deux prises d'essai de la même préparation de CA, dans des conditions d'hydratation identiques, n'ont pas le même temps d'hydratation, c'est à dire ici des paliers de sursaturation de même durée . Là encore, les écarts de reproductibilité sont d'autant plus importants que le temps d'hydratation est plus long. Non seulement les valeurs absolues de ces écarts vont croissant, mais aussi leurs valeurs relatives par rapport à la durée d'hydratation.

On remarque à ce propos, contrairement à ce qu'on observe pour le Sulfate de Calcium, que la vitesse d'agitation et le rapport d'hydratation E/S ont une influence sur la durée du palier de sursaturation de l'aluminate monocalcique. L'hydratation est accélérée pour des rapports E/S plus faibles (E/S = 10 au lieu de 20) et pour des vitesses d'agitation plus élevées. Ces variations de réactivité

.../...

en fonction des paramètres fixant les conditions d'hydratation sont observées pour des conductivités correspondantes de la solution sursaturée apparemment inchangées. Il importe donc de toujours opérer dans les mêmes conditions, mais cela ne suffit pas à assurer la reproductibilité des essais d'hydratation (cf figure 31).

La cause apparente de la non-reproductibilité de la cinétique d'hydratation dans les conditions de la conductimétrie peut être observée visuellement. On constate en effet que dès le mouillage de l'aluminate, une fine pellicule de particules ultra-fines se porte à la surface et stagne à l'interface Liquide-Air. Il y a donc inévitablement une partie du système réactionnel dont les conditions d'agitation et de mouillage ne sont pas celles fixées par l'expérimentateur pour l'ensemble de celui-ci. Cette pellicule stagnante s'épaissit progressivement, montrant par là que l'hydratation s'amorce toujours dans cette zone mal agitée (peut-être par formation de Monocarboaluminate Hydraté au contact du  $\text{CO}_2$  de l'air (129)). Or, en pratique, on ne peut contrôler les conditions de formation de cette pellicule. Il est très probable que, d'un essai à l'autre, la manière de s'agglomérer de ces particules suit des variations importantes et c'est précisément dans cette zone sujette à de telles modifications que s'amorce l'hydratation. On comprend que dans ces conditions, la cinétique de cette réaction ne puisse pas être reproductible.

Le seul moyen d'empêcher la formation de cette pellicule serait d'ajouter dans l'eau d'hydratation des produits tensio-actifs (Produit dispersant "COULTRONICS") qui ont cependant par ailleurs, le grave inconvénient de modifier le mécanisme d'hydratation en venant s'adsorber sur les surfaces solides. De très petites quantités de ces adjuvants suffisent à assurer un mouillage uniforme à la totalité des particules solides quelle que soit leur taille. Il paraît toutefois impossible d'ajouter ces produits en de si faibles proportions d'une manière qui soit elle-même reproductible. Même en leur présence, on observe, outre une modification de la courbe d'hydratation, des variations dans la durée de celle-ci. Les écarts sont cependant moins importants.

La technique de conductimétrie, contrairement à ce qui pouvait être espéré à l'origine, ne résoud donc pas le problème de la non-reproductibilité de l'hydratation de l'aluminate monocalcique. Toutefois, comme nous allons le voir, elle est susceptible d'apporter un certain nombre d'informations semi-quantitatives quant au mécanisme d'hydratation de ce composé.

../...

#### 4. 3. Réactivité du CA dans les conditions d'hydratation de la conductimétrie.

##### Observations préliminaires.

La conductibilité électrique de la solution au cours de l'hydratation de l'aluminate monocalcique est d'environ 3 mS (cf. figure 31). Elle est pratiquement inférieure de moitié à celle obtenue avec le Sulfate de Calcium.

Avec cette technique expérimentale de suivi en continu de l'hydratation, nous n'avons jamais observé, à proprement parler, de véritables paliers de sursaturation. Il s'agit plutôt de maxima fortement aplatis. Nous les avons obtenus également tant avec nos propres préparations d'aluminate qu'avec celles dont nous avons pu disposer par ailleurs.

Une analyse des phases solides, présentées juste après la chute de la conductibilité électrique de la solution, montre que le CA anhydre initial est loin d'être hydraté en totalité à cette échéance.

Un certain nombre d'"irrégularités" (qui se retrouvent pour toutes les prises d'essai d'une même préparation - cf figure 31) apparaissent quelquefois sur les courbes d'hydratation, notamment à la fin du palier de sursaturation. Elles se produisent autant avec des produits synthétisés en laboratoire qu'avec du "SECAR 250".

Contrairement à ce qu'on observe dans le cas du Sulfate de Calcium, la granulométrie de la prise d'essai modifie la courbe d'hydratation de l'aluminate monocalcique dans les conditions de la conductimétrie (cf. figure 31). On constate aussi que la dissolution des gros grains ( $40\mu < \phi < 100\mu$ ) est plus lente que celle des fines ( $\phi < 40\mu$ ).

##### Réactivité de l'aluminate monocalcique.

Le principal facteur de la réactivité semble être la composition minéralogique du matériau de départ : la réactivité dépend, en premier lieu, de la présence à l'état de traces, d'aluminates autres que  $\text{Ca Al}_2 \text{O}_4$ . On observe en effet, quand la préparation de CA étudiée contient des traces de  $\text{CA}_2$  résiduel plutôt que de  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  des temps d'hydratation beaucoup plus longs. En relation avec cette durée d'hydratation, la conductibilité électrique de la solution

../...

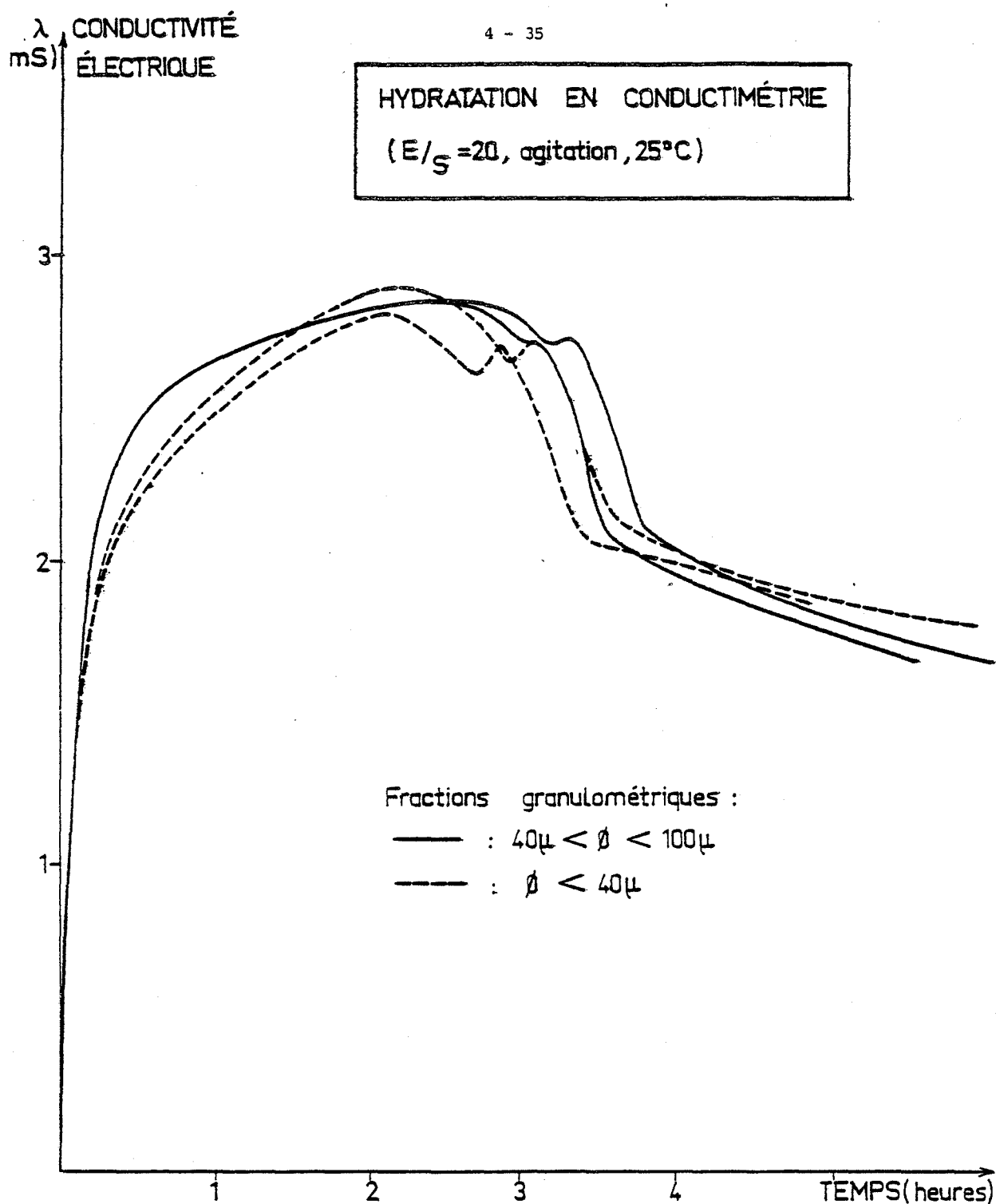


Figure 31 : PRÉPARATION DE CA CONTENANT DES TRACES DE  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  RÉSIDUEL (cf paragraphe 1°)



atteint des niveaux de plus en plus bas. La mise en solution se fait aussi plus lentement (*cf figure 32*). Ce résultat rejoint un fait déjà connu puisque lorsqu'on veut préparer un CA peu réactif, on a coutume de surdoser légèrement en Alumine le mélange initial pour être certain d'obtenir après cuisson, du  $CA_2$  comme aluminat résiduel.

On sait par ailleurs que la combinaison avec l'eau de cet aluminat  $CA_2$  pur ne se produit qu'à très long terme. Il est synthétisé pratiquement pur par réaction Solide-Solide à  $1450^\circ C$  suivant le mode opératoire exposé au paragraphe 4°)-1 (il comporte alors des traces de CA résiduel). Son hydratation, dans les conditions de la conductimétrie, participe à l'évolution générale précédemment décrite : sa mise en solution est très lente et la conductivité électrique de la solution met plus de 30 heures à atteindre le niveau de solubilité des produits d'hydratation finaux. Le degré de sursaturation atteint est minime et retombe presque aussitôt à ce niveau (*cf figure 33*).

A l'opposé, en surdosant en chaux le mélange initial destiné à être transformé par réaction solide-solide à  $1450^\circ C$ , on obtient des préparations d'aluminat monocalcique comportant des proportions croissantes d'aluminat  $C_{12}A_7$ . En fonction de ces quantités, la mise en solution est plus rapide, le temps d'hydratation plus court, et la conductibilité électrique de la solution a tendance à être augmentée. Pour des proportions de  $C_{12}A_7$  supérieures à 10%, un décrochement dans la première partie, fortement croissante, de la courbe de conductivité commence à apparaître (*cf figure 32*).

#### Effet accélérateur des ajouts de $C_{12}A_7$ .

Dans les essais d'hydratation en calorimétrie, il est bien connu que des ajouts en proportion croissante de  $C_{12}A_7$  raccourcissent chaque fois un peu plus le temps d'hydratation d'une préparation de CA. Dans les essais de conductimétrie, le même effet accélérateur par le  $C_{12}A_7$  peut être observé pour des ajouts de ce composé inférieurs à 1% en poids (*cf figure 34*).

L'évolution des courbes de conductimétrie, en fonction de la proportion de  $C_{12}A_7$  ajoutée en mélange, est similaire à celle obtenue pour des préparations de CA comportant des quantités croissantes de  $C_{12}A_7$  formées au cours de leur synthèse (comparaison des figures 32 et 34). Dans le cas des mélanges toutefois, ces effets se manifestent pour des proportions bien plus faibles de  $C_{12}A_7$  ajoutée. En particulier, le décrochement, déjà signalé précédemment, apparaît ici pour des additions de  $C_{12}A_7$  inférieures à 1%. Ceci prouve que cette irrégularité est bien due à la présence dans le CA de  $C_{12}A_7$  résiduel.

Qu'en est-il dans le cas de l'hydratation du  $C_{12}A_7$  pur ?

.../...

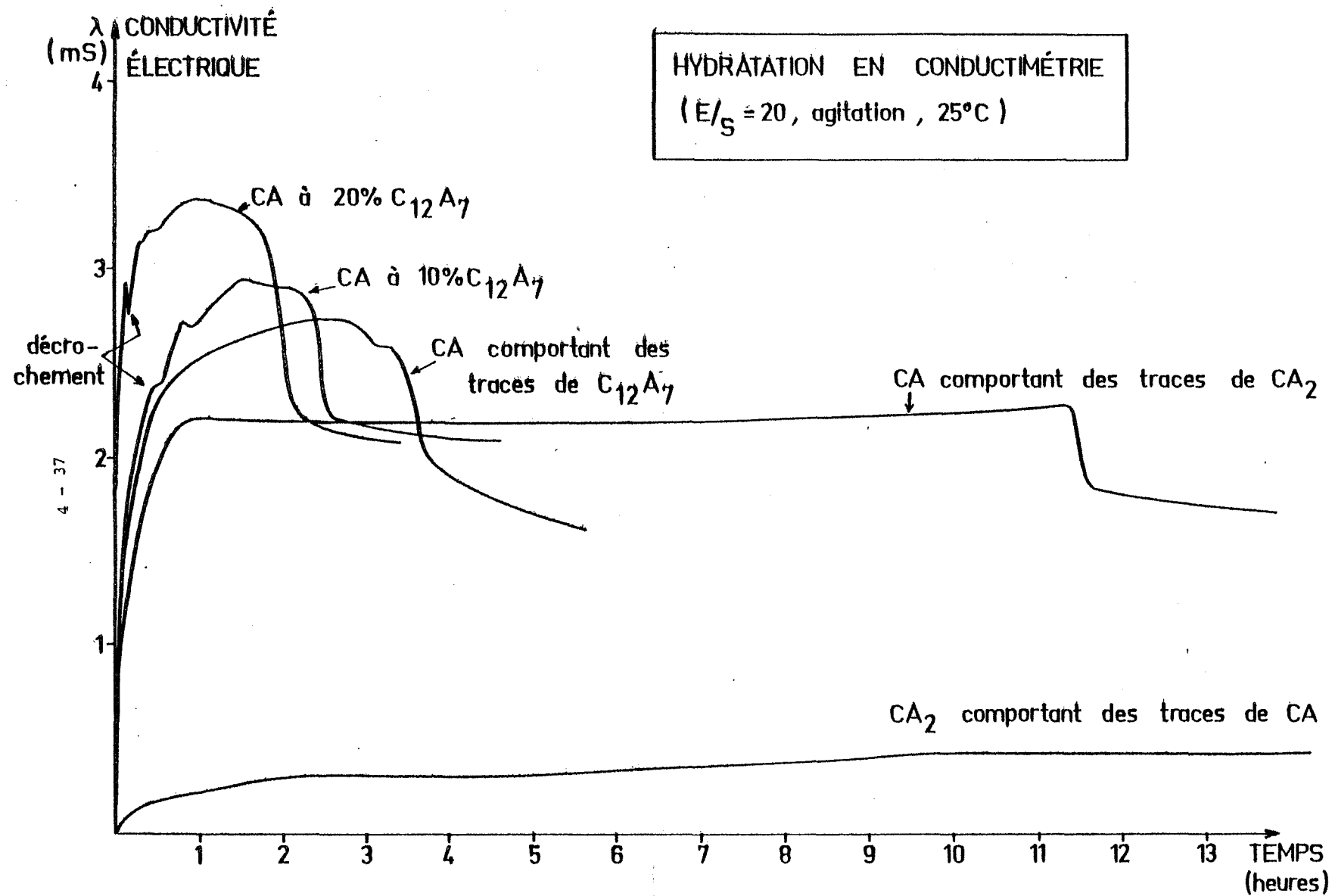


Figure 32 : RÉACTIVITÉ DE DIFFÉRENTES PRÉPARATIONS DE CA

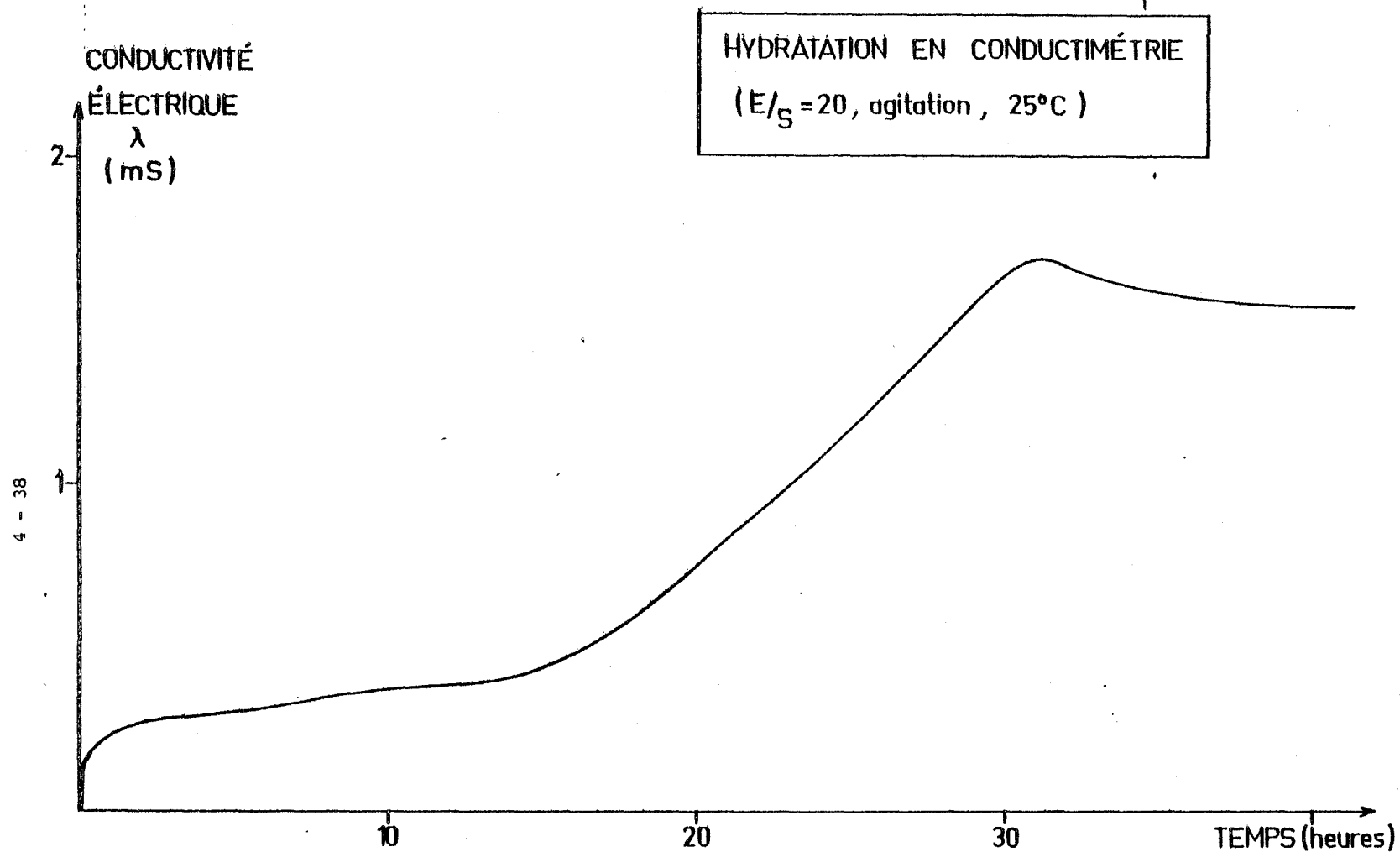


Figure 33 HYDRATATION DU CA PRATIQUEMENT PUR  
( comportant des traces de CA résiduel )

La fusion du  $C_{12}A_7$  se produit vers  $1350^{\circ}C$  (103). Au dessous de cette température, on peut préparer ce corps par réaction Solide-Solide suivant le mode opératoire décrit au paragraphe 4°)-1. Il est alors synthétisé pratiquement pur, mais comporte du CA résiduel. Dès son premier contact avec l'eau, la conductibilité électrique de la solution croît très rapidement, à la verticale, et retombe tout aussi brusquement à un niveau intermédiaire (cf figure 35). Ce phénomène transitoire dure moins de 1 mn. La conductibilité électrique de la solution croît à nouveau ensuite, mais beaucoup plus progressivement et donne un court palier de sursaturation (cf figure 35).

On pouvait déjà observer avec des additions croissantes de  $C_{12}A_7$  dans du CA que l'amplitude du décrochement augmentait en proportion des quantités ajoutées (cf figure 34). Avec du  $C_{12}A_7$  pratiquement pur, ce phénomène transitoire est bien plus accusé encore (cf figure 35).

*Cette brusque retombée de la conductivité électrique, associée à la concentration des espèces ioniques en solution, ne peut être attribuée qu'à la précipitation à cet instant d'un produit d'hydratation.*

Cette observation montre donc que des produits hydratés existent dès les premiers instants de l'hydratation. Elle rejoint notre mise en évidence de  $C_2AH_8$  et de gel d'Alumine dès le début de la période athermique, dans les conditions d'hydratation de la calorimétrie (cf paragraphe 2°).

Cette précipitation, peu après le contact avec l'eau, n'empêche pas pour autant l'établissement d'un palier de sursaturation qui peut se maintenir durant plusieurs heures ensuite. La sursaturation se maintient donc en présence de quantités de produits hydratés notables si l'on en juge par l'amplitude du décrochement que provoque leur apparition. Il paraît logique alors de considérer que ces paliers sont le résultat d'une compétition entre la précipitation de ces produits d'hydratation qui se poursuit et la dissolution du CA. Ceci correspond d'ailleurs au fait qu'ils sont d'autant plus hauts et d'autant plus courts que la dissolution de la préparation considérée est plus rapide. La nature cinétique de ces paliers est encore confirmée par leur forme de maxima aplatis que nous observons au cours de ces mesures en continu.

*Il semble donc que la conception du mécanisme d'hydratation que nous avons proposée à propos du Sulfate de Calcium puisse s'appliquer dans ses grandes lignes à l'hydratation de l'aluminate monocalcique.*

./....

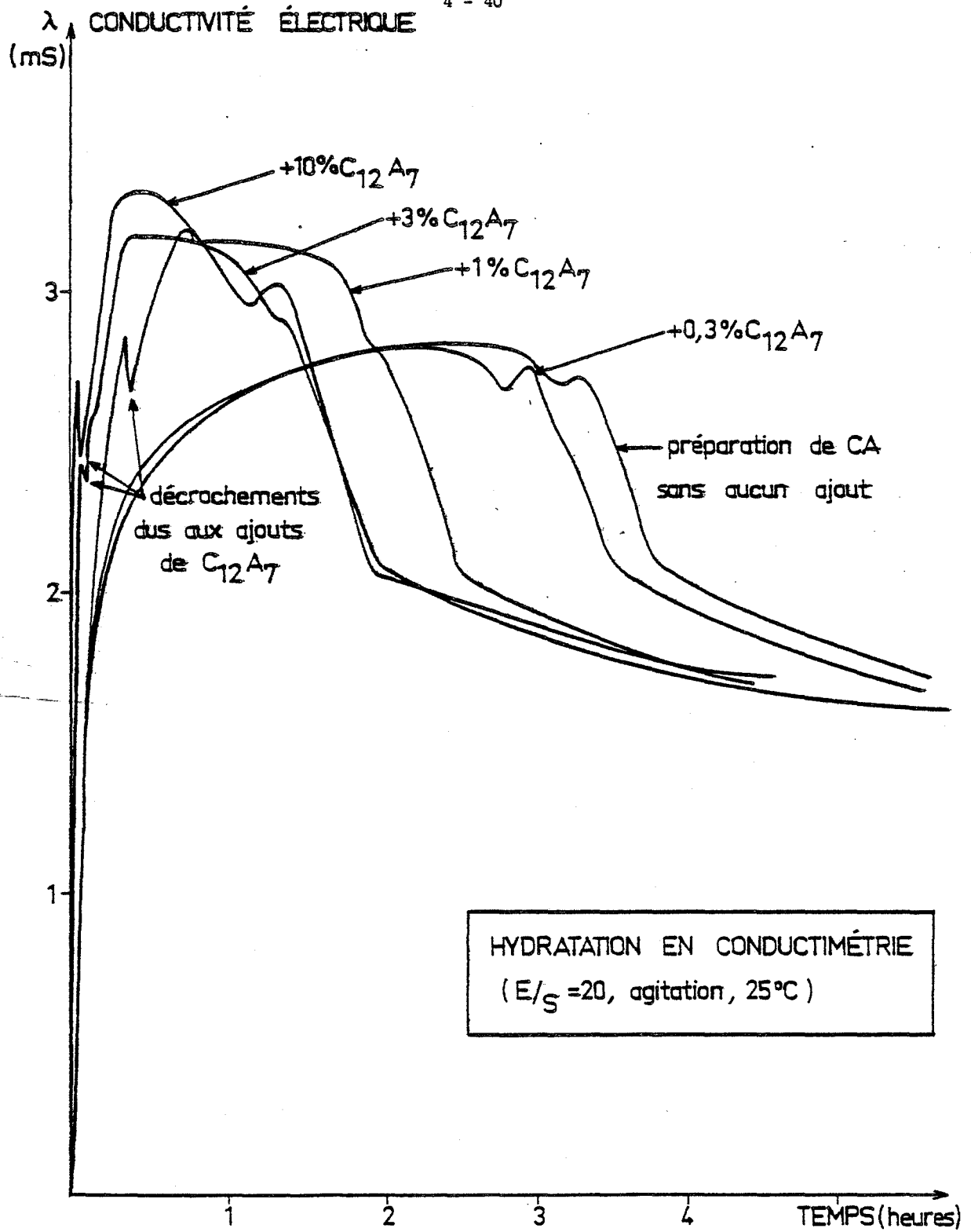


Figure 34 : AJOUTS DE  $C_{12}A_7$

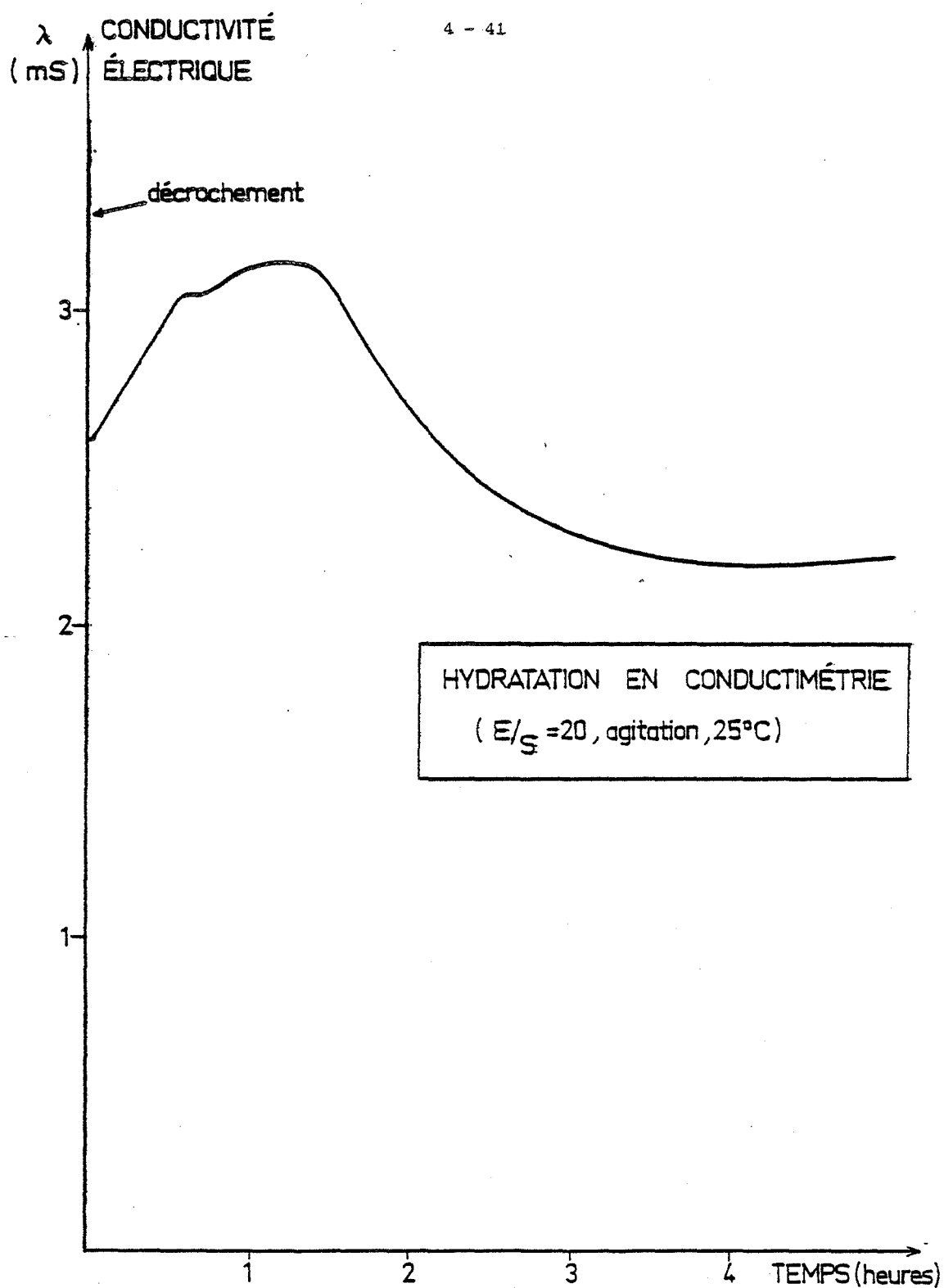


Figure 35 : HYDRATATION DU  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  PRATIQUEMENT PUR  
(comportant des traces de CA résiduel)

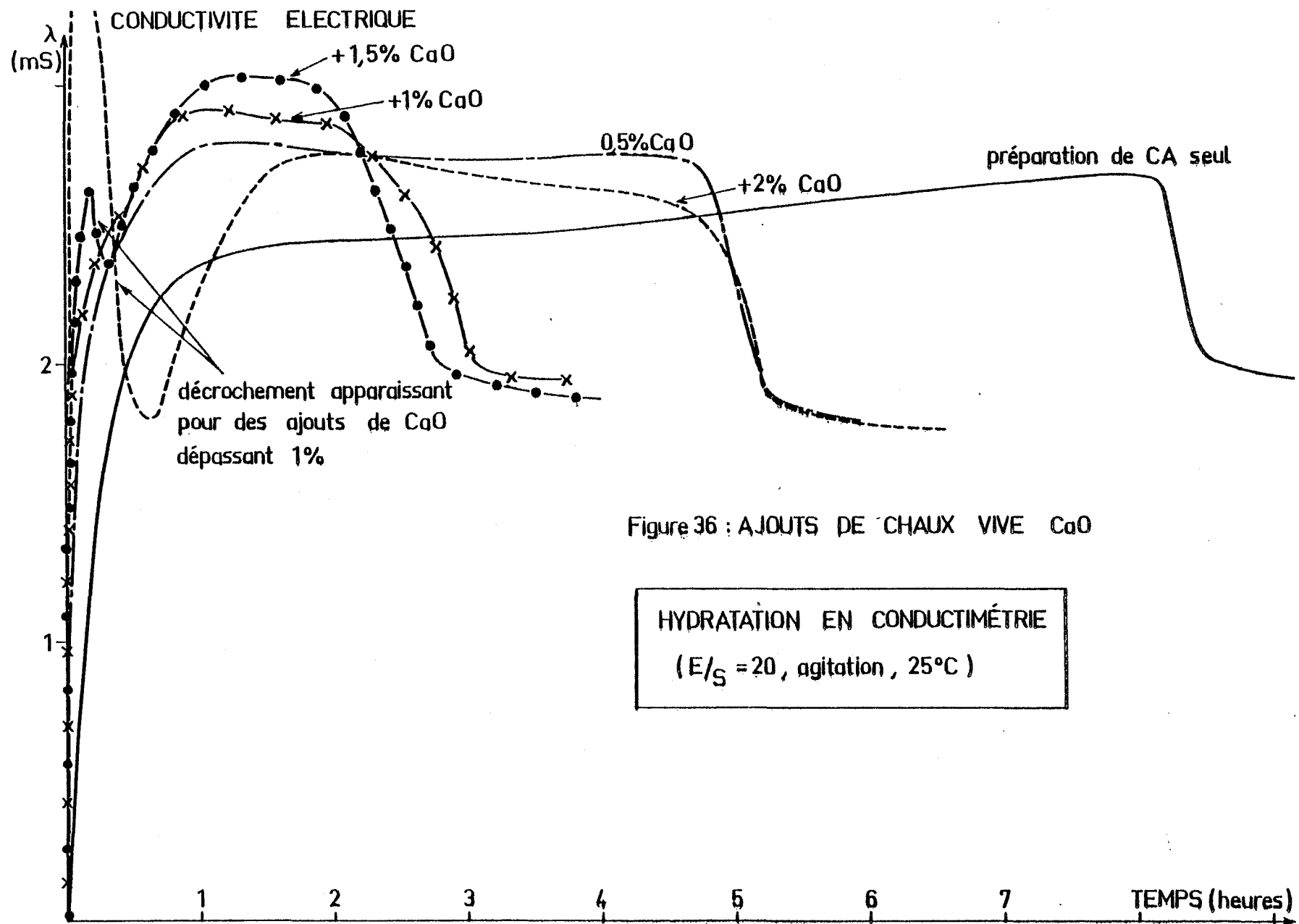
### Effet accélérateur d'ajouts de chaux vive CaO.

LE CHATELIER (182) avait déjà remarqué que l'adjonction de chaux provoquait une précipitation prématurée. On observe ainsi que des ajouts de chaux vive CaO, mélangés à une préparation de CA provoquent une évolution similaire aux additions de  $C_{12}A_7$  (cf figures 32, 34 et 36). En particulier, ils font apparaître de la même façon, un décrochement dans la première partie fortement croissante de la courbe de conductivité relative à ces mélanges. L'amplitude de ces effets est d'autant plus marquée que les proportions de chaux ajoutée sont plus importantes. Elles restent toutefois bien inférieures aux quantités de  $C_{12}A_7$  qu'il est nécessaire d'ajouter pour obtenir des effets équivalents.

P. BARRET a présenté un certain nombre de courbes de WELLS relatives à des ajouts en proportion croissante de chaux dans une préparation de CA (180-181). L'allure générale de ces courbes rejoint nos propres observations expérimentales faites par conductimétrie (cf figure 36). Or, en plus des phénomènes de décrochement, des ajouts de  $C_{12}A_7$  comme de chaux CaO, en raccourcissant le temps d'hydratation, ont tendance à augmenter, dans la période de sursaturation de la solution, la conductibilité électrique de celle-ci (cf figures 32, 34 et 36). On peut penser que ceci est dû à une augmentation du rapport C/A en solution en fonction des quantités de  $C_{12}A_7$  ou de chaux ajoutés. Ceci pourrait être établi par la détermination expérimentale de ce rapport C/A en solution pour différentes quantités de tels ajouts, à partir des courbes de WELLS correspondantes.

D'autre part, le fait que des adjonctions de  $C_{12}A_7$  et de chaux vive CaO provoquent des effets analogues (bien que pour des quantités différentes), laisse penser aussi que le rôle accélérateur de  $C_{12}A_7$  dans l'hydratation du CA, est dû à une libération préférentielle de la chaux constitutive du  $C_{12}A_7$ . En particulier, le phénomène transitoire (d'amplitude très marquée) que le  $C_{12}A_7$  présente lorsqu'il est pur dès son premier contact avec l'eau pourrait s'expliquer précisément par un passage très rapide en solution de la chaux qu'il comporte.

La chaux vive seule, donne d'une manière tout à fait analogue dès son premier contact avec l'eau, un pic très rapide ; la conductibilité de la solution retombe ensuite au niveau de la solubilité du produit d'hydratation final, à savoir ici la chaux éteinte  $Ca(OH)_2$  (cf figure 37). Le  $C_{12}A_7$  libérerait ainsi en solution sa chaux à une vitesse plus importante que l'alumine qui le constitue. A titre d'exemple, le silicate tricalcique  $C_3S$  est connu pour libérer préférentiellement en solution la chaux qu'il comporte, mais, dans ce cas, la silice ne se dissout que faiblement et reste sur place sous forme d'un "squelette" solide.





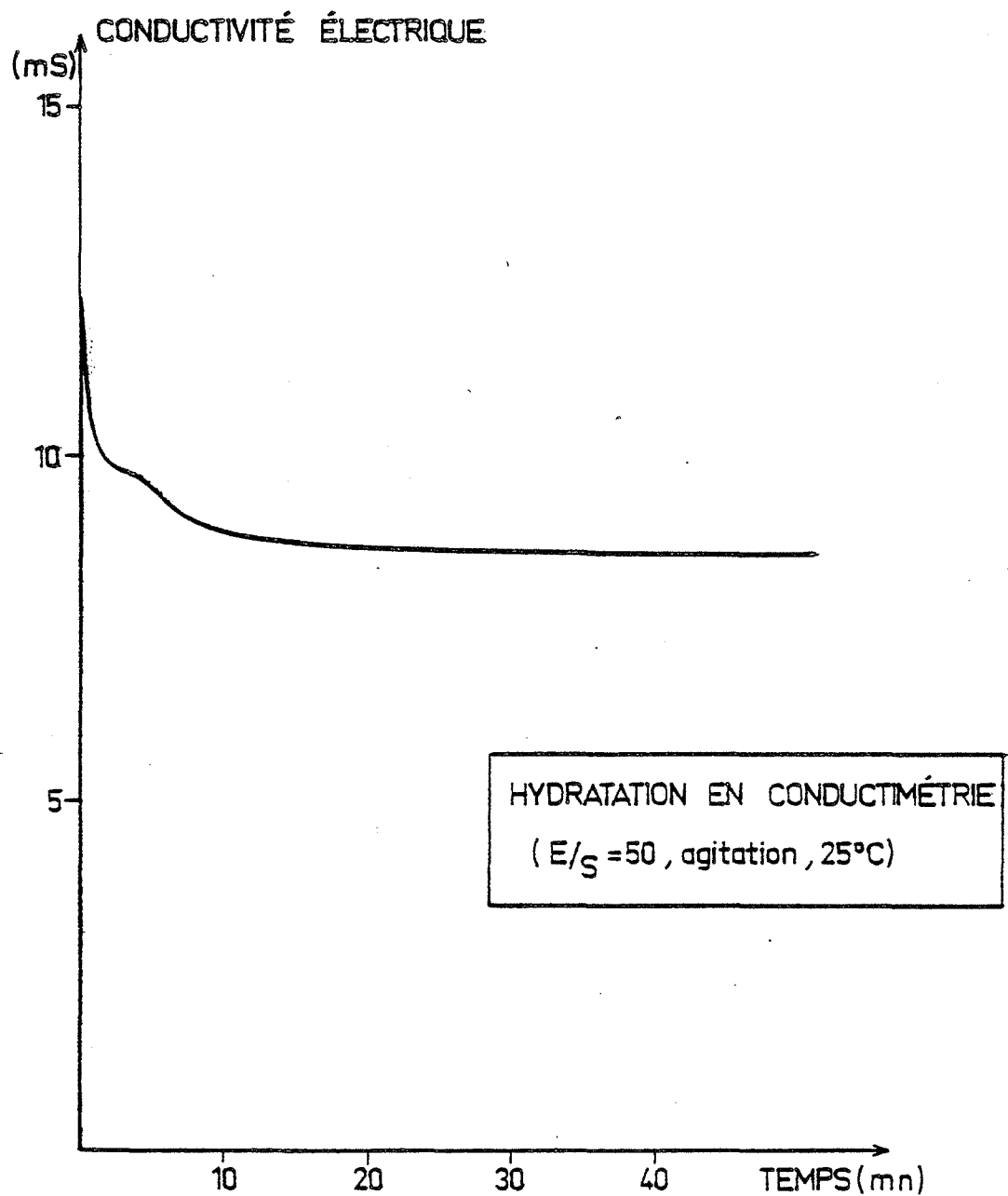


Figure 37: HYDRATATION DE LA CHAUX VIVE  $\text{CaO}$  PURE

## CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude de la réactivité des liants calciques permet de préciser leur mécanisme d'hydratation. Le développement de la technique expérimentale de conductimétrie électrique en tant que méthode de suivi de la réaction permet de nouveaux progrès dans ce domaine. Son intérêt principal est d'adjoindre, à l'étude du solide en cours d'hydratation, la connaissance de la concentration de la solution.

L'augmentation de la solubilité apparente des préparations d'hémihydrate sous faible pression de vapeur d'eau est ainsi mise en évidence. Cette observation montre l'insuffisance des explications habituelles de ces variations de réactivité. Des modifications de l'aptitude de ces préparations à former des germes de manière hétérogène ne rendent pas compte des modifications correspondantes de la concentration de la solution.

Le broyage de l'hémihydrate provoque lui aussi une augmentation de la solubilité apparente de ce corps. De faibles ajouts d'hémihydrate broyé accélèrent l'hydratation en même temps qu'ils augmentent la concentration de la solution. Il peut donc s'agir d'un procédé d'accélération de la prise du plâtre qui conduit en même temps à un accroissement des résistances mécaniques. Son efficacité et sa facilité de mise en oeuvre le rendent applicable à des fabrications industrielles.

Les variations de solubilité apparente de l'hémihydrate ainsi mises en évidence amènent à remettre en cause une hypothèse généralement admise dans le cadre des théories du mécanisme d'hydratation, à savoir l'établissement d'équilibres de solubilité correspondant aux paliers de sursaturation. Il est en effet possible d'obtenir des paliers de concentration de même type qui ne sont pas pour autant des paliers d'équilibre.

On est donc ramené à la théorie première de LE CHATELIER qui voyait dans l'établissement d'une sursaturation de la solution le résultat même de la compétition entre la dissolution de l'hémihydrate et la précipitation du Gypse. L'égalité momentanée des vitesses de ces deux actions contraires donne lieu à l'établissement d'un état quasi-stationnaire, avant que la précipitation autocatalytique du Gypse ne finisse par l'emporter. A ce titre, les appellations "Période de Latence" ou "Période dormante", en entretenant l'idée d'une phase de gestation et de retard à la cristallisation, induisent en

erreur sur la véritable nature du phénomène considéré. Il serait plus exact d'employer la dénomination de "Période athermique".

Dans le cadre de cette conception cinétique, les variations de la sur-saturation en fonction des conditions de préparation de l'hémihydrate ou de son broyage s'expliquent aisément par les modifications de la vitesse de dissolution de ces produits à tous moments du processus de compétition. Ainsi qu'on l'observe de manière analogue à propos de l'action du broyage sur la dissolution du Gypse, celles-ci proviennent des variations de surface spécifique et de la concentration moyenne à l'interface de ces produits. Ce dernier facteur peut lui-même être attribué à la formation de défauts de structure et d'une certaine proportion de particules de très petites tailles qui accompagnent l'augmentation de surface spécifique qu'on mesure sur ces produits.

L'influence de la granulométrie de l'hémihydrate sur sa réactivité ne se manifeste que dans les conditions d'hydratation de la calorimétrie. La durée de la réaction dépend aussi dans ces conditions du tassement de la poudre. On peut en déduire que lorsque le système réactionnel n'est pas agité, les phénomènes de diffusion en phase liquide au sein du milieu pâteux sont loin d'être négligeables. Il apparaît donc que l'étude de la réactivité des liants calciques doit également prendre en compte des phénomènes de cinétique physique, et considérer des paramètres géométriques qui caractérisent l'état pulvérulent de la prise d'essai (répartition granulométrique, espaces intergranulaires...)

Dans les conditions d'hydratation de la conductimétrie par contre, les termes de diffusion sont fixés par l'agitation du système et les paramètres géométriques relatifs à la poudre sont sans influence notable.

L'aluminate monocalcique est synthétisé par réaction solide-solide à haute température. Le mélange des poudres est ici réalisé par une mise en suspension de celles-ci dans un milieu liquide. Malgré les précautions prises, il ne paraît pas possible de préparer par cette méthode du CA vraiment pur. Il contient inmanquablement des traces d'autres aluminates  $CA_2$  ou  $C_{12}A_7$  qui sont des produits intermédiaires de la réaction Solide-Solide de synthèse.

Dans les conditions d'hydratation de la calorimétrie, les durées d'hydratation entre prises d'essai issues d'une même préparation de CA ne sont pas reproductibles. Pour remédier à cette difficulté très importante, la solution pratique trouvée consiste à séparer complètement et efficacement les fines particules, en utilisant une tamiseuse à entraînement par courant d'air.

Toujours pour les conditions de la calorimétrie, en fonction de la température d'hydratation, la vitesse de la réaction est croissante dans les zones où les hydrates  $CAH_{10}$  et  $C_2AH_8$  se forment seuls. A température ordinaire, il y a précipitation d'un mélange de ces deux hydrates et la vitesse d'hydratation est alors décroissante en fonction de la température. Dans la zone des basses températures ( $\theta < 27^\circ C$ ) où  $CAH_{10}$  est formé, soit seul jusqu'à  $17^\circ C$ , soit concurremment à  $C_2AH_8$  de  $17$  à  $27^\circ C$ , les fines particules sont moins réactives que les gros grains issus de la même préparation d'aluminate monocalcique.

La détermination d'un mode opératoire de stoppage de la réaction qui ne modifie pas les échéances de l'hydratation permet de mettre en évidence des produits d'hydratation dès le début de la période athermique en calorimétrie isotherme à  $25^\circ C$ . Il s'agit de gel d'alumine et de  $C_2AH_8$  mal cristallisé ou sous forme de particules ultra-fines. Ces premiers produits d'hydratation ne sont pas stables dans les conditions de conservation habituelles à l'air.

La réactivité de préparations d'aluminate monocalcique dépend, en premier lieu, de leur composition minéralogique, c'est à dire des quantités résiduelles des autres aluminates  $CA_2$  ou  $C_{12}A_7$  qu'elles contiennent. Avec les prises d'essai comportant du  $C_{12}A_7$ , soit qu'il ait été formé en même temps à la synthèse, soit qu'il ait été ajouté après coup, on observe, sur les courbes de conductivité, un décrochement avant l'établissement du palier de sursaturation. Cette irrégularité met en évidence, là encore, la précipitation d'un hydrate dès les premiers instants de la réaction d'hydratation. L'établissement postérieur du palier de sursaturation laisse penser que ce dernier est lui-même dû à la compétition entre la précipitation de ces produits d'hydratation et la dissolution de l'anhydre. La nature cinétique de ces paliers est confirmée par l'allure des courbes de conductivité pour des préparations d'aluminate monocalcique de réactivité croissante. Plus la dissolution est rapide, plus la conductivité de la solution est élevée et plus les paliers de sursaturation sont courts. La conception du mécanisme d'hydratation proposée pour le Sulfate de Calcium s'applique donc, dans ses grandes lignes, à celle de l'aluminate monocalcique.

La similitude des courbes de conductimétrie obtenues avec des ajouts de chaux vive  $CaO$  et de  $C_{12}A_7$ , montre que cet aluminate libère préférentiellement la chaux qu'il contient, lors de son premier contact avec l'eau. Ceci laisse penser qu'il accélère l'hydratation du CA en augmentant le rapport C/A de la solution. L'établissement de courbes de WELLS pour des préparations de CA contenant des quantités croissantes de  $C_{12}A_7$  permettrait de le vérifier.

.../...

L'introduction de la technique expérimentale de conductimétrie en tant que méthode de suivi de la réaction d'hydratation permet donc un certain nombre de progrès dans la connaissance du mécanisme d'hydratation du Sulfate de Calcium et de l'Aluminate monocalcique. Appliquée à l'étude du silicate tri-calcique, constituant principal du ciment Portland, elle peut permettre encore de nouveaux développements dans la connaissance du mécanisme de prise des liants calciques.

La généralisation du mécanisme d'hydratation proposé pour le Sulfate de Calcium aux autres liants calciques, est limitée dans le cas de l'Aluminate Monocalcique par les grandes difficultés pratiques que présente l'étude expérimentale de ce corps. Une importante simplification interviendrait déjà si on arrivait à préparer cet aluminate vraiment pur. Ceci sera certainement plus facile à réaliser par la déshydratation de  $\text{CAH}_{10}$  ou par la fusion de mélanges de chaux et d'alumine, que par des réactions Solide-Solide entre ces composés.

## BIBLIOGRAPHIE

- ( 1) M. TRIOLLIER Thèse, Grenoble 1979
- ( 2) R.SCHICHT, D.DALIGAND Rev.Mat.Const., 1980, 724, 145
- ( 3) A. LAVOISIER Oeuvres complètes, t.III, p.106
- ( 4) A. LAVOISIER Mém. Math.Phys., 1768, 5, 341
- ( 5) H. LE CHÂTELIER C.R. Acad.Sci., 1883, 96, 11, 715
- ( 6) MARIGNAC Ann. Chim.Phys., 1874, 1, 275
- ( 7) H. LE CHÂTELIER Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques, Dunod éd., 1887
- ( 8) R. MAGNAN Congrès Eurogypsum, Stockholm, 1972
- ( 9) E. KARMAZSIN Thèse, Lyon 1978
- (10) G.H.NANCOLLAS, N.PURDIE Quart.Rev. (London Chem.Soc.); 1964, 18, 1
- (11) S.T. LIU, G.H.NANCOLLAS J.Cryst.Growth, 1970, 6, 281
- (12) O.J.SCHIERHOLTZ Can.J.Chem., 1958, 36, 1057
- (13) E.R.Mc CARTNEY, A.E.ALEXANDER J.Col.Sci., 1958, 13, 383
- (14) G.H.NANCOLLAS, M.M.REDDY, F.TSAI J.Cryst. Growth, 1973, 20, 125
- (15) B.R.SMITH, F.SWEET J.Col.Int.Sci., 1971, 37, 3, 612
- (16) C.H. DESCH Trans. Ceram.Soc., 1918, 18, 15
- (17) K. SCHILLER J.Appl. Chem., 1962, 12, 135
- (18) W.H.POWER, B.M.FABUSS, C.N.SATTERFIELD J.Chem.Eng.Data, 1964, 9, 3, 437
- (19) P. PASCAL Nouveau traité de chimie minérale, 2ème édition, Masson, Paris, 1956, IV, 421
- (20) W.C.HANSEN Mat.Res Stand., 1963, 3, 5, 359
- (21) P.P. BUDNIKOFF Kolloid - Z, 1927, 42, 148
- (22) H.C.FISCHER A.S.T.M. Bull., 1953, 192, 43
- (23) R.MAGNAN, B.COTTIN, J.J.GARDET Rev.Mat.Const., 1975, 692, 41
- (24) M.J. RIDGE Australian J.Appl.Sci., 1958, 9, 163
- (25) G. JEANDOT Thèse, Lyon 1972
- (26) M.J. RIDGE Revs. Pure Appl. Chem., 1960, 10, 4, 243
- (27) M.TRIOLLIER, B.GUILHOT C.R.Acad.Sc., 1975, 281, 27
- (28) M.TRIOLLIER, B.GUILHOT Bull.Soc.Chim., 1977, 1-2, 1
- (29) E. EIPeltauer Zem.-Kalk-Gips, 1963, 16, 9
- (30) M.J.RIDGE, J.BERETKA Rev.Pure and Appl. Chem., 1969, 19, 17
- (31) H.B.WEISER-F.B.MORELAND J.Phys.Chem., 1932, 36, 1
- (32) W.A.CUNNINGHAM, R.M.DUNHAM, L.L.ANTES, Ind.Eng.Chem., 1952, 44, 10, 2402
- (33) D.A. POWELL Nature, 1956, 178, 428
- (34) D.A. POWELL Austr.J.of Appl.Sci., 1958, 9, 1, 24

- (35) H.A.NEVILLE J. Phys. Chem., 1926, 30, 1037
- (36) E. CALVET, H.PRAT Récents progrès en microcalorimétrie,  
Monographie DUNOD N°6
- (37) M. DE TOURNADRE Thèse, Marseille, 1964
- (38) R. MAGNAN Amer.Ceram.Soc.Bul., 1970, 49, 3, 314
- (39) L. CHASSEVENT Ann. Chim., 1926, 10, 6, 244
- (40) P.GALTIER, B.GUILHOT, Primo Convegno Nazionale di Calorimetria ed Analisa  
E.KARMAZSIN, M.MURAT, A.NEGRO Termica, FIRENZE (Italia), 17-19 Déc. 1979
- (41) P.GALTIER, B.GUILHOT, M.MURAT 7e Congrès International de Chimie des Ciments,  
A.BACCHIORINI, A.NEGRO PARIS, 1980, Septima, vol II, P 11-214
- (42) M.MURAT, P.GALTIER, C.R.Acad.Sci., 1980, C-168, 2919  
B.GUILHOT, A.NEGRO
- (43) L.S.WELLS, E.T.CARLSON J.Res. Nat.Bur.Stand., 1956, 57, 6, R.P. 2723
- (44) D. MENETRIER Thèse, Dijon, 1977
- (45) D. BERTRANDIE Thèse, Dijon, 1977
- (46) A. BAOUMANN Rev. Mat. Const., 1957, 497 C, 42
- (47) J.S. DUNN Chem.Ind. (Rev.), 1938, 16, 144
- (48) M.J. RIDGE, R.D. HILL Aust. J.Appl. Sci., 1960, 11, 180
- (49) M.J. RIDGE, M.SURKEVICIUS J. Appl. Chem., Lond., 1962, 12, 246
- (50) M.J. RIDGE, M.SURKEVICIUS J. Appl. Chem, Lond., 1962, 12, 252  
K.I. LARDNER
- (51) M.J. RIDGE Aust. J.Appl. Sci., 1959, 10, 218
- (52) G. PANNETIER, P.SOUCRAY Cinétique chimique, MASSON éd. Paris, 1964, page 241
- (53) M. VOLMER, A. WEBER Z. Phys. Chem., 1925, 119, 477
- (54) M. VOLMER "Kinetik der Phasenbildung", EDWARD BROS., Ann Arbor,  
MICHIGAN, 1945
- (55) P. GALTIER, M. CURNIL *à paraître*,
- (56) J.J. GRUFFAT, M. SOUSTELLE Ann. Chim., 1974, 9, 277
- (57) B. DELMON Introduction à la cinétique hétérogène,  
Editions TECHNIP, Paris 1969
- (58) P. BARRET Cinétique Hétérogène, GAUTHIER-VILLARS Edit.,  
Paris 1973
- (59) DUNNING dans "Chemistry of the Solid State", éd .GARNER W.E.,  
Butterworths, London, 1955.
- (60) G. EMSCHWILLER Chimie Physique, PUF édit., Paris, 1961
- (61) M.J. RIDGE, H. SURKEVICIUS Nature, Lond., 1963, 200, 1089
- (62) M.J. RIDGE, H. SURKEVICIUS Nature, Lond., 1961, 191, 704  
A. MILNE
- (63) M. TRIOLLIER, B. GUILHOT Cement Conc. Res., 1976, 6, 507
- (64) M. TRIOLLIER, B. GUILHOT Cement Conc..Res., 1978, 8, 311
- (65) K. SCHILLER *dans* "Colloques Internationaux de la R.I.L.E.M."  
1977, MURAT et FOUCAULT éditeurs, p 205

- (66) K. SCHILLER J. Appl. Chem., 1962, 12, 135
- (67) K. SCHILLER J. Appl. Chem., 1963, 13, 572
- (68) K. SCHILLER J. Appl. Chem., 1964, 14, 209
- (69) K. SCHILLER J. Appl. Chem., 1965, 15, 581
- (70) K. SCHILLER J. Appl. Chem. Biot., 1974, 24, 379
- (71) J.H. TAPLIN Nature, 1962, 194, 471
- (72) J.H. TAPLIN Nature, 1965, 205, 864
- (73) J.H. TAPLIN J. Appl. Chem. Biot., 1973, 23, 349
- (74) M. TRIOLLIER, B. GUILHOT Brevet Français N° 77 08 892, 1977
- (75) E. FRIES, C. MARHIC Bull. Soc.Fr.Mineral.Cristallogr., 1973, 96, 91
- (75bis) A. GUINIER "Théorie et technique de la Cristallographie", DUNOD, 1964
- (76) B. GUILHOT Thèse, Grenoble, 1970
- (77) P. JENIN 2ème thèse, "Mécanismes de dissolution des cristaux" LYON, 1968
- (78) A.F.M.BARTON, N.M. WILDE Trans.Farad.Soc.,GB, 1971, 67, 12, 3590
- (79) S.T.LIU, G.H.NANCOLLAS J.Inorg.nucl.Chem., 1971, 33, 2311
- (80) W. NERNST Z.Phys.Chem., 1904, 47, 52
- (81) A. BERTHOUD J.Chim.Phys., 1912, 10, 625
- (82) N.A. KARAZHANOV Russ.J.Phys.chem., 1964, 38, 4, 497
- (83) B.MUTAFSCHIEV, H.CHAJES, R.GINDT dans "Adsorption et croissance cristalline" édition du CNRS, PARIS, 1965,152, p 419
- (84) C. WERT J.Appl.Phys., 1949, 20, 943
- (85) C. ZENER J.Appl.Phys., 1949, 20, 950
- (86) A.E.NIELSEN "Kinetics of precipitation", Pergamon Press, LONDON 1964
- (87) D.W. READEY, A.R. COOPER Chem. Eng. Sci., 1960, 21, 10, 917
- (88) M. YAMAMOTO Sci. Repts.Research Inst., Tohoku Univ.Serv A., 1961, 13, 151
- (89) R.B. BIRD, W.E. STEWART, E.N. LIGHTFOOT "Transport Phenomena", John Wiley and Sons, 1960
- (90) P. GAY Miner.Mag., 1965, 35, 347
- (91) O.W. FLORKE N. Jb. Mineral. Abb. Dtsh., 1952, 84, 189
- (92) W.A.DEER, R.A.HOWIE, J.ZUSSMAN "Rock Forming Mineral", Longmans Green and Co.Ltd., LONDON, 1962, p.202-225
- (93) M. MURAT dans "Colloques Internationaux de la R.I.L.E.M." 1977, MURAT et FOUCAULT éditeurs, p.59-172.
- (94) F. SKVARA, B. ZBUZEK Silikaty Ceskosl, 1966, 10, 4, 373
- (95) I. PRIGOGINE "Introduction à la Thermodynamique des processus Irréversibles", 1968, Monographie, DUNOD.



- (96) P. GLANSDORFF, I. PRIGOGINE "Structure, stabilité et fluctuations", 1971, PARIS Masson,
- (97) P. VAN RYSELBERGHE "Thermodynamics of irreversible processes", 1963, PARIS, Hermann.
- (98) J.P. MERIC Rev. Mat. Const., 1975, 693, 66
- (99) J.BIED "Recherches industrielles sur les chaux, ciments et mortiers", PARIS, 1926
- (100) H. LAFUMA "Liants hydrauliques, propriétés, choix et conditions d'emploi", Dunod, PARIS, 1952
- (101) P.M. LEA "The chemistry of Cement and Concretes", Edward Arnold LTD (Ed.), LONDON, 1956
- (102) T.D.ROBSON "High-Alumina Cements and Concretes", John Wiley and Sons, LONDON, 1962
- (103) H.F.W.TAYLOR "The chemistry of Cement", Academic Press, LONDON, 1964
- (104) F. LAVANANT Thèse, DIJON, 1963
- (105) J.P. CASPAR Thèse, LYON, 1970
- (106) P. BARRET, M.T. GRANGE C.R. Acad.Sci, PARIS, 1953, 257, 2492
- (107) H.J. KUZEL N.Jb.Miner.Mh., 1969, 9, 397
- (108) H. BARTL N.Jb. Miner. Mh., 1969, 9, 404
- (109) M.C. BALL, N.G. LADNER J.A. TAYLOR Thermo chimica Acta, 1976, 17, 207
- (110) G. EMSCHWILLER, L. HENRY R.RABOT, MT.MOUNIER J. Chim. Phys., 1962, 59, 419
- (111) G. EMSCHWILLER, L. HENRY C. TROYKNDOWSKY, J. VOLANT C.R. Acad. Sci., PARIS, 1964, 259, 1329
- (112) O. HENNING Silikattechnik, 1966, 17, 329
- (113) J. BENSTED Tonind-Ztg., 1976, 100, 10, 365
- (114) S.J. SCHNEIDER J. Amer.Ceram.Soc., 1959, 42, 4, 184
- (115) S. CHATTERJI, J.W. JEFFERY Trans.Brit.Ceram.Soc., 1968, 67, 8, 177
- (116) J.F. YOUNG Cem. Concr.Res., 1971, 1, 113
- (117) H.G. MIDGLEY, K.PETTIFER Trans.Brit. Ceram.Soc., 1972, 71, 2, 55
- (118) V.S. RAMACHANDRAN, R.F. FELDMAN Cem.Concr. Res., 1973, 3, 729
- (119) V.M. NIKUSHCHENKO VI Int.Congress on Chem. of Cement, MOSCOU, 1974  
P.F. RUMYANTSEV Supplementary Paper, III- 4  
V.S. KHOTIMCHENKO
- (120) K. MISHIMA IV Int. Congress on chem. of Cement, TOKYO, 1968  
Supplementary Paper, III-88 (p. 167-)
- (121) R. TSUKAYAMA IV Int. Congress on Chem. of Cement, TOKYO, 1968  
Supplementary Paper, III-123 (p. 316)
- (122) P.K. MEHTA IV Int. Congress on Chem. of Cement, TOKYO, 1968  
Supplementary Paper, II-67 (p. 148)
- (123) J. TALABER VI Int. Congress on Chem. of Cement, MOSCOU, 1974  
Principal Paper
- (124) H.G. MIDGLEY, A. MIDGLEY Cem. Concr. Res., 1975, 27, 91, 60

- (125) H.G. MIDGLEY, J.F. RYDER Cem. Concr. Res., 1977, 7, 669
- (126) C. BRADBURY, P.M. CALLAWAY Mat. Sci. Engin. , 1976, 23, 43  
D. D. DOUBLE
- (127) L. CUSSINO, M. MURAT, A. NEGRO; Il Cemento, 2/1976, 73, 77
- (128) A. NEGRO, L. CUSSINO, A. BACCHIORINI ; Il Cemento, 3/1978, 75, 285
- (129) L. CUSSINO, A. NEGRO 7e Int.Congr. on Chem. of Cement; PARIS 1980
- (130) M.T. FAURIE-MOUNIER Rev. Mat. Const., 1968, N° 635-636, p.1
- (131) V.M. NIKUSHCENKO  
V.S. KHOTIMCHENKO Cem. Conc.Res., 1973, 3, 625  
P.F. RUMYANTSEV  
A.I. KALININ
- (132) P.F. HANSEN, B. OSBAECK Br. Ceram. Soc., 2nd Meeting Chem.Cement and Mate-  
rials, 1973, ABERDEEN
- (133) P. LHOPITALIER IV Int.Symposium on chem. of Cement, WASHINGTON,  
1960, Communication n°17
- (134) M. MALHOTRA Indian Concr. J., August, 1967, pp. 305-309
- (135) B. COTTIN Cem.Concr.Res., 1971, 1, 177
- (136) B. COTTIN Cem.Concr. Res, 1971, 1, 273
- (137) A. NEVILLE Il Cemento, 1978, 75, 285
- (138) V.S. BOBROV, G.I. ZALDAT Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg.Mater., 1973, 9,  
11, 1986
- (139) C.M. GEORGE Bull. Soc. Fr. Ceram, 1979, 123, 37
- (140) W. WIELAND Zement Kalk Gips , 1958, n°6, 253
- (141) H.G. MIDGLEY J.Therm.Anal. , 1978, 13, 515
- (142) H.G. MIDGLEY Trans. Brit.Ceram.Soc., 1967, 66, 161
- (143) V.S.RAMACHANDRAN, J. Appl. Chem. Biotechnol, 1973, 23, 625  
R.F. FELDMAN
- (144) P.A. BARNES, J.H. BAXTER Thermo. Acta, 1978, 24, 427
- (145) J.P. DIXON "Some applications of the DU PONT DSC Cell in  
quantitative analysis" 1st European Symposium on  
thermal analysis
- (146) R.S. KALYONCU, M.E.TADROS, J. Therm.Anal., 1976, 9, 233  
A.M.BARATTA, J.SKALNY
- (147) R. MAGNAN, B.COTTIN, Rev. Mat. Const., 1975, 692, 41  
J.J. GARDET
- (148) P. LONGUET Communication au XXIVème Congrès International de  
Chimie Industrielle : "Quelques résultats nouveaux  
dans l'étude du système  $Al_2O_3$ -CaO- $H_2O$ " (1952)
- (149) O. LAUER "Grain Size Measurements", 1966, AUGSBURG, édité par  
"ALPINE A.G."
- (150) P. DUFOUR, P. BARRET C.R. Acad.Sc., PARIS, 1979, 288, C-343
- (151) P.J. BALDOCK, A. PARKER J. Appl. Cryst. 1970, 3, 188  
I. SLADDIN
- (152) W.HORKNER, HK. MULLER- J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, 38, 983  
BUSCHBAUM
- (153) S. ITO, K. IKAI, K. SUZUKI J. Amer. Ceram. Soc., 1975, 58, 1-2, 79  
N. INAGAKI

- (154) T. ISEKI, H. TAGAI J. Amer. Ceram.Soc., 1970, 53, 10, 582
- (155) S.G. AMPIAN Report US Bureau of Mines, n° 6428
- (156) H.E. SWANSON, N.T. GILFRICH, N. B.S. Circular 539, 1955, 5, 9  
G.E. UGRINIC
- (157) H.E. SWANSON, M.I. COOK, N.B.S. Circular 539, 1960, 9, 20  
T. ISAACS, E.H. EVANS
- (158) E.S. SHEPHERD, G.A. RANKIN Amer.J.Sci., 1909, 28, 166, 193  
F.E. WRIGHT
- (159) W. DYCKERHOFF Zement, 1925, 14, 4, 60
- (160) S. NAGAI, R. NAITO J.Soc.Chim.Ind., Jap., 1929, 32, 635, puis 641  
732, 965, et 991
- (161) S. NAGAI, R. NAITO J. Soc. Chim. Ind., Jap, 1930, 33, 37, puis 129  
et 290
- (162) A. RAMUZ Thèse, MONTPELLIER, 1947  
Résumé dans Ann. Chim., 1948, 3, 12, 271
- (163) H. UCHIKAWA, A. TSUMAGARI, C.A.J., 1963, p 32  
H. KOIKE
- (164) V.K. SINGH, M.D.NARASIMHAN Trans, Ind. Ceram.Soc., 1975, 34, 1, 13
- (165) B. AUDOUZE Thèse, CLERMONT FERRAND, 1958  
Résumé dans Silicates Industriels, 1961, 26, 179
- (166) W. DE KEYSER Bull. Soc. Chim. Belg., 1951, 60, 516
- (167) W. DE KEYSER Bull. Soc. Chim. Belg, 1953, 62, 235
- (168) W. DE KEYSER Bull. Soc. Chim. Belg, 1954, 63, 40
- (169) W. DE KEYSER Bull. Soc. Chim. Belg, 1955, 64, 395
- (170) M. DELIGNE, P. FIERENS Silicates Industriels, 1977, 6, 261  
A. PICQUET, J. VOTQUENNE
- (171) B. COURTAULT Publication Technique du C.E.R. I. L. H. n°140
- (172) J.A. IMLACH, L.S. DENT GLASSER : Cem. Concret. Res., 1971, 1, 57  
F.P. GLASSER
- (173) R.W. NURSE, J.H. WELCH Trans. Brit.Ceram. Soc., 1965, 64, 323  
A.J. MAJUMDAR
- (174) R.W. NURSE, J.H.WELCH, Trans. Brit. Ceram. Soc., 1965, 64, 9, 409  
A.J.MAJUMDAR
- (175) A.J. MAJUMDAR Silicates Industriels, 1967, 29, 297
- (176) W. GUTT Silicates Industriels, 1962, 27, 285
- (177) M. COUNIL Thèse, GRENOBLE, 1980
- (178) P.BARRET, D.MENETRIER, Cem. Concret. Res., 1974, 4, 545  
D. BERTRANDIE
- (179) P.BARRET, D.MENETRIER, Cem. Concret. Res., 1974, 4, 723  
D. BERTRANDIE
- (180) P.BARRET, D.BERTRANDIE C.R. Acad.Sc., PARIS, 1979, 288, 10, C, 291
- (181) P.BARRET, D.BERTRANDIE C.R. Acad.Sc., PARIS, 1979, 288, 11, C, 323
- (182) H. LE CHATELIER Ann. Mines, 1887, 11, 345

dernière page de la thèse

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974,

VU les rapports de présentation de M. COTTIN et M. GUILHOT.

M. GALTIER Pierre

est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention  
du diplôme de DOCTEUR-INGENIEUR, spécialité Chimie minérale physique.

Fait à Saint-Etienne, le 3 avril 1981.

Le Directeur de l'EMSE,

A handwritten signature in dark ink, consisting of several fluid, overlapping strokes, positioned below the text 'Le Directeur de l'EMSE,'.





